

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

Д.М. БЛЕЙКЛИ

Поверхностная диффузия



ИЗДАТЕЛЬСТВО • МЕТАЛЛУРГИЯ • 1965

PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE VOLUME 10
(INCORPORATING PROGRESS IN METAL PHYSICS)

EDITOR: BRUCE CHALMERS

Surface Diffusion

by

J. M. BLAKELY

PERGAMON PRESS

OXFORD • LONDON NEW YORK • PARIS

1963

УСПЕХИ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ
т. 10

Д. М. БЛЕЙКЛИ

Поверхностная диффузия

Перевод с английского
Т. С. МАРЬЯНОВСКОЙ

Под редакцией
В. А. АЛЕКСЕЕВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ»

Москва 1965

АННОТАЦИЯ

В брошюре собраны последние экспериментальные данные по поверхностной диффузии, представляющие большой научный и практический интерес. Критически рассмотрены различные методики для определения коэффициента поверхностной диффузии. Приведены современные теории переноса вещества и изложены некоторые нерешенные проблемы, связанные с поверхностной диффузией.

Брошюра предназначена для широкого круга инженеров и научных работников металлургической и машиностроительной промышленности. Может быть полезна также студентам вузов.

Редактор издательства *А. И. Зинин*

Технический редактор *Н. А. Коровина*

Сдано в производство 10/II 1965 г.

Подписано в печать 23/IV 1965 г.

Бумага $60 \times 90^{1/16}$ — 1,88 бум. л. = 3,75 печ. л.

Уч.-изд. л. 3,28

Изд. № 4427

Тираж 3147

Заказ 1046

Цена 23 коп.

Сводный темплан по металлургии 1965 г. п. 183 г

Издательство «Металлургия», Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., 14
Московская типография № 12 Главполиграфпрома Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати
Цветной бульвар, 30

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	6
Введение	7
1. Феноменологическая теория переноса вещества	11
Образование канавок по границам зерен	13
Сглаживание поверхности	15
2. Диффузия радиоактивных индикаторов	16
3. Теория коэффициента поверхностной диффузии	19
4. Экспериментальные измерения	25
Метод радиоактивных индикаторов	25
Методика, основанная на изучении переноса вещества.	29
5. Поверхностная энергия	48
6. Диффузия по сингулярным плоскостям	52
7. Обсуждение результатов	55
8. Литература	58

ПРЕДИСЛОВИЕ

Характеристика состояния поверхности твердых тел и процессов, протекающих на ней, важна для понимания многих явлений, связанных с разрушением, химическими процессами, коррозией и т. п. Поверхностная диффузия является очень важным поверхностным процессом.

Несмотря на то, что явление поверхностной миграции атомов было известно еще сорок пять лет назад, только в последние годы появилась возможность дать количественное описание этого явления экспериментально и теоретически.

Трудности экспериментального изучения поверхностной диффузии заключаются в том, что сложно получить чистую поверхность, не всегда возможно воспроизвести поверхность определенной степени чистоты, а также измерить факторы, характеризующие ее чистоту.

Кроме того, поверхностная диффузия трудно отделима от переноса в приповерхностном слое, по границам зерен, а часто и в паровой фазе.

На поверхности твердого тела находится больше разнообразных состояний и различных дефектов, чем в середине его.

Наконец, количество адсорбирующихся веществ больше, чем растворяющихся, и теплота адсорбции почти всегда значительно больше теплоты испарения.

Лишь в последние десять-пятнадцать лет благодаря работам Херринга, Мюллинса, Блейкли, Кинга, Дайка, Чалмерса, Вайнгарда, Шюмона и др. разработаны методики измерения, которые способствовали дальнейшему развитию теории поверхностной диффузии.

Настоящий обзор, написанный одним из исследователей в этой области Д. М. Блейкли, содержит наиболее доступный для наблюдения случай поверхностной диффузии в однокомпонентных системах, то есть поверхностной самодиффузии.

Рассмотрены не только основные экспериментальные методики, но и состояние теории вопроса.

Автор приводит исследования по рассматриваемому вопросу за исключением работ советских авторов и в частности Я. Е. Гегузина. Обзор написан кратко, строго и довольно элементарно. Он, безусловно, заинтересует советских читателей, в первую очередь физиков, работающих в области экспериментальной физики твердого тела.

Проф. докт. хим. наук А. А. ЖУХОВИЦКИЙ

Введение

О способности атомов мигрировать по поверхности твердых кристаллических тел известно давно. Впервые это экспериментально продемонстрировали Фольмер и Эстерманн [1] в опытах по выращиванию кристаллов. С тех пор в литературе многократно сообщалось о наблюдениях, подтверждающих, что атомы и ионы обладают на свободных поверхностях большей подвижностью, чем внутри кристаллов. Однако приведенные данные носили главным образом качественный характер, а эксперименты не подтверждали, что наблюдавшаяся миграция атомов в действительности представляет собой поверхностную диффузию. В последнее время были разработаны экспериментальные методики, позволяющие оценивать количественно значения коэффициента поверхностной диффузии D_s и энергии активации Q_s , хотя мы все еще далеки от полного понимания процесса поверхностной диффузии. Целью настоящей работы является подробный анализ современного состояния вопроса о поверхностной диффузии.

Как отмечают Тёрнбал [2] и Ле Клер [3], принято считать, что если скорости трех основных видов диффузии в поликристаллическом теле, а именно объемной, граничной (по межзеренным границам) и поверхностной, характеризуются коэффициентами диффузии D_v , D_b , D_s^* и соответственно энергиями активации Q_v , Q_b и Q_s , то $D_v < D_b < D_s$, а $Q_v > Q_b > Q_s$. Однако подобная зависимость основана на весьма скудных экспериментальных данных. В то время как некоторые последние работы подтверждают справедливость вышеприведенных неравенств, результаты других работ свидетельствуют о том, что эти неравенства соблюдаются не всегда. То, что из всех видов перемещения атомов поверхностная диффузия изучена менее других видов диффузии, в кристаллах кажется несколько странным, если учесть явно большую доступность поверхности для наблюдений. Но стоит только детально ознакомиться с проблемами экспериментального определения свойств поверхности, как тут же выявится ряд трудностей. Более всего препятствует изуче-

* Для индексации коэффициентов диффузии и энергий активации автор пользуется в настоящей статье начальными буквами прилагательных «объемный» (volume), «граничный» (boundary) и «поверхностный» (surface).
Прим. ред.

нию свойств поверхности ее подверженность загрязнению чужеродными атомами.

Работы Лэнгмюра [5] и других исследователей [6] по адсорбции газа и других примесных атомов на вольфраме, а также последние данные, полученные с помощью электронного эмиссионного микроскопа [7, 8] или электронографически [9—14], весьма убедительно показали, что наличие примесей даже в ничтожных количествах приводит к сильному изменению свойств поверхности.

Основным источником загрязнения поверхности является атмосфера, с которой кристаллы соприкасаются в процессе исследования. В вакууме глубиной 10^{-8} мм рт. ст. число ежесекундно сталкивающихся с поверхностью остаточных атомов или молекул газа имеет величину порядка 10^{15} см⁻². В определенных случаях поверхность загрязняется атомами, диффундирующими изнутри кристаллов. Это происходит в том случае, когда химический потенциал примесных (растворенных) атомов у свободной границы ниже, чем внутри решетки, благодаря чему миграция примесных атомов к подобной границе уменьшает свободную энергию поверхности.

Данные, подтверждающие подобную ликвацию атомов, были получены, например, при отжиге меди [15], при испарении золота [16, 17], а также в опытах с никелем по дифракции электронов малой энергии [12]. Однако бомбардировка ионами и использование высокотемпературных систем с весьма глубоким вакуумом, по-видимому, позволяют получать чистые в атомном масштабе поверхности, хотя совершенно очевидно, что достигать подобной степени чистоты в большей части проводившихся до настоящего времени работ по изучению поверхностной диффузии в действительности не удавалось.

Поэтому необходимо иметь в виду, что большая часть рассматриваемых в настоящем обзоре данных не характерна для чистых металлических поверхностей. Более того, при существующем уровне знаний нельзя с достаточной достоверностью утверждать и то, подавляют или усиливают поверхностную диффузию адсорбируемые атомы примесей. Существующие сведения дают основание полагать, что при определенных условиях возможны оба случая. Настоящий обзор ограничивается рассмотрением только явления самодиффузии, поскольку подробные обзоры работ по поверхностной диффузии атомов второго компонента уже опубликованы [18, 19]. Таким образом, здесь рассматривается только однокомпонентная система, т. е. такая система, в которой нет преднамеренно введенных атомов второго компонента.

Изучение поверхностной (а также межзеренной) диффузии осложняется не только загрязнением поверхности, но и влиянием объемной диффузии, тогда как влияние поверхностной диффузии на объемную легко предотвратить использованием

диффузионной пары монокристаллов [3]. Поэтому при определении величины коэффициентов поверхностной диффузии по изменению формы поверхности или перераспределению радиоактивного вещества необходимо с достаточной точностью учитывать вклад объемной диффузии.

Перенос или убыль вещества от испарения может при определенных обстоятельствах играть существенную роль и даже оказаться преобладающим процессом переноса вещества. Поэтому необходимо подобрать условия опыта и геометрическую форму образца так, чтобы обеспечить преобладание поверхностной диффузии над прочими процессами переноса вещества и получить возможность оценить влияние этих процессов. Ясно, что точность данных при исследовании процесса поверхностной диффузии зависит от точности определения других параметров, таких как коэффициент объемной диффузии, давление паров и т. п. Самым важным из последних достижений в области изучения явления поверхностной диффузии было создание методики, позволяющей выделить вклады различных процессов в наблюдаемое изменение формы поверхности. Эти успехи были достигнуты главным образом благодаря теоретическим исследованиям Херринга [20—22] и последующему детальному теоретическому анализу Мюллинса [23—25]. На этих работах более подробно остановимся ниже.

Теорией диффузии в решетке хорошо объясняются экспериментальные диффузионные константы, причем, по-видимому, общепризнанно, что наиболее вероятным механизмом диффузии, по крайней мере для металлов с решеткой гранецентрированного куба, является диффузия по вакансиям. И хотя в этой области еще остается много неразрешенных проблем, главное внимание до сих пор уделяли вычислению таких величин, как энергия активации. С другой стороны, число теоретических исследований, посвященных изучению механизма поверхностной диффузии, остается сравнительно ничтожным, что объясняется отчасти отсутствием надежных экспериментальных данных. Между тем точные экспериментальные данные по константам поверхностной диффузии и энергии активации при надлежащем анализе, видимо, могли бы стать ценным источником сведений о некоторых свойствах поверхностей, например о величине сил сцепления, частоте колебаний атомов или их изменению в зависимости от температуры и ориентации.

Франк [26, 27] предлагал классифицировать поверхности в зависимости от величины их удельной свободной энергии. Он различал поверхности трех видов: сингулярные, близкие к сингулярным (*vicinal*), и несингулярные. К *сингулярным поверхностям* относятся поверхности, ориентация которых соответствует наиболее резко выраженным выступам на графике изменения величины свободной поверхностной энергии γ_s в полярных координатах. Это определение остается до некоторой степени не-

определенным, если не указать, при каких условиях была определена величина γ_s , поскольку, как установлено экспериментально, адсорбируемые примеси способны значительно изменять не только среднее значение γ_s , но и величину отношения поверхностных энергий в разных направлениях [28, 29]. Мы примем, однако, эту классификацию, имея в виду, что к сингулярным поверхностям относятся поверхности, ориентированные таким образом, что при абсолютном нуле они являются абсолютно гладкими в атомном масштабе, т. е. не имеют никаких ступенек, например плоскости (111) в решетке гранецентрированного куба или плоскости (100) в решетке объемноцентрированного куба. К поверхностям, *близким к сингулярным*, относятся поверхности, располагающиеся в небольшом диапазоне разориентации около сингулярной ориентации. В этом случае ступеньки налагаются на сингулярную поверхность и в соответствии с классическим графиком Вульфа величина γ_s изменяется более резко. *Несингулярные поверхности* характеризуются высокой плотностью ступенек, причем считают, что для этих поверхностей величина γ_s остается практически постоянной. Теоретический анализ, проведенный Бертоном, Франком и Кабрерой [30] по структуре поверхностей, показал, что сингулярные поверхности устойчивы против образования ступенек при нагреве вплоть до температуры плавления $T_{пл}$, а в некоторых случаях так называемая критическая температура перехода может значительно превышать $T_{пл}$. Мюллинс [31], проводивший аналогичный расчет, пришел к такому же выводу. Эти теории основываются на рассмотрении энергии взаимодействия атома с ближайшими соседними атомами и соседними атомами второго порядка близости, значения которой определяются по измеренным теплотам сублимации или испарения. Для несингулярных поверхностей соответствующая критическая температура перехода лежит гораздо ниже $T_{пл}$; это дает основание предположить, что чем выше температура, тем более сходными становятся свойства таких поверхностей. Некоторые из рассмотренных ниже данных подтверждают это предположение.

1. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА

В настоящем разделе рассмотрены некоторые формальные теории переноса вещества в кристаллах, разработанные в основном Херрингом и Мюллинсом и предполагающие, что перенос вещества возникает из-за изменения величины поверхностной свободной энергии. Вещество всегда переносится в направлении, способствующем уменьшению полной свободной поверхностной энергии системы. Приняв, что между поверхностью и объемом существует равновесие, т. е., что между поверхностью и лежащей непосредственно под ней областью происходит свободный обмен вакансиями в решетке и внедренными межузельными атомами, Херринг показал, что разность между химическим потенциалом атома μ и химическим потенциалом вакансии μ_h , располагающимися непосредственно под искривленной поверхностью с основными радиусами кривизны R_1 и R_2 , представлена следующим уравнением:

$$(\mu - \mu_h) - \mu_0 = \Omega \left[\gamma_s \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_1^2} \frac{1}{R_1} = \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_2^2} \frac{1}{R_2} \right], \quad (1)$$

где μ_0 — значение $(\mu - \mu_h)$ для плоской поверхности; $R_1, R_2 = \infty$; Ω — объем, приходящийся на долю одного атома; n_1 и n_2 — характеризуют направления на поверхности, соответствующие R_1 и R_2 . Поток атомов вдоль поверхности (j) определяется выражением

$$j_{\alpha\beta} = - \frac{N}{kT} \sum_{\beta} \Delta_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial \xi_{\beta}} (\mu - \mu_h), \quad (2)$$

где

α и β соответствуют двум перпендикулярным направлениям в плоскости поверхности;

тензор $\Delta_{\alpha\beta}$ — коэффициент поверхностной диффузии с учетом возможного преимущественного направления;

ξ_1, ξ_2 — координаты в двух перпендикулярных направлениях;

N — число атомов на поверхности единичной площади.

Мюллинс разработал фундаментальную теорию переноса вещества, выраженную уравнениями (1) и (2), с помощью которой можно детально рассмотреть перенос вещества в тех или иных конкретных условиях.

Рассмотрим в декартовой системе прямоугольных координат поверхность, которая повсеместно параллельна оси y , так что ее профиль определяется пересечением с плоскостью $x-z$. Если допустить, что большого искривления плоскости не наблюдается, т. е. что повсеместно $dz/dx = 0$, а D_s и γ_s в зависимости от ориентации отдельных участков, охваченных профилем поверхности, не изменяются, то уравнение (1) принимает вид

$$\mu' = \Omega \gamma_s K, \quad (3)$$

где μ' — значение $[(\mu - \mu_h) - \mu_0]$ на поверхности с кривизной K .

Точно так же уравнение (2) для потока атомов в направлении x примет вид

$$J_x = - \frac{ND_s}{kT} \frac{\partial \mu'}{\partial s} \quad (4)$$

где s — длина дуги, измеренная вдоль профиля.

В любой точке профиля прирост числа атомов на единичной площади за единицу времени равен $\partial J / \partial s$, а скорость перемещения любого элемента поверхности перпендикулярно к самому себе при малом наклоне равна $\Omega \frac{\partial J}{\partial s} \approx \frac{\partial z}{\partial t}$. Равным образом при малой величине наклона $\frac{\partial^2 K}{\partial s^2} \approx \frac{\partial^4 z}{\partial x^4}$, т. е.

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -B \frac{\partial^4 z}{\partial x^4}, \quad (5)$$

где $B = D_s \gamma_s \Omega^2 N / kT$.

Дифференциальное уравнение (5) выведено Мюллинсом для описания изменения формы поверхности кристаллов вследствие поверхностной диффузии. Если принять, что D_s зависит от ориентации, то уравнение значительно усложнится; в него войдут дополнительные члены, представляющие собой вторую и третью производные z по x . Мюллинс подобным же образом вывел уравнения, описывающие перенос вещества вследствие объемной диффузии и процесса испарение — конденсация для плоскости, находящейся в соприкосновении с собственным паром. Эти уравнения таковы:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -C \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \quad (6)$$

и

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -A \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}, \quad (7)$$

где $C = D_v \gamma_s \Omega / kT$ и $A = p_0 \gamma_s \Omega^2 / (2\pi m)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}$, p_0 — равновесное давление пара (дин/см^2), соответствующее плоской поверхности, а m — масса молекулы пара, оторвавшейся от твердого тела. Для вязкого течения имеем дифференциальное уравнение

первого порядка, однако этим процессом в случае кристаллической среды, как правило, можно пренебречь. То, что скорость изменения формы поверхности вследствие поверхностной диффузии, объемной диффузии, процесса испарение — конденсация и вязкого течения можно выразить дифференциальными уравнениями с частными производными соответственно четвертого, третьего, второго и первого порядков, предполагается в скрытом виде в законах Херринга [20].

Существуют два частных решения уравнения (5), найденные Мюллинсом, которые представляют интерес в связи с разработкой экспериментальных методик определения коэффициента поверхностной диффузии. Эти решения относятся к случаям образования канавок вдоль межзеренных границ и сглаживания поверхностей монокристаллов.

Образование канавок по границам зерен

Возникновение канавок по линиям пересечения межзеренных границ со свободной поверхностью в отожженных металлических образцах, впервые наблюдавшееся Розенхейном и Юэном [32], в настоящее время считается весьма обычным явлением. Чалмерс, Кинг и Шаттлорт [33], обстоятельно изучившие явление термического вытравливания границ зерен у серебра, выясни-

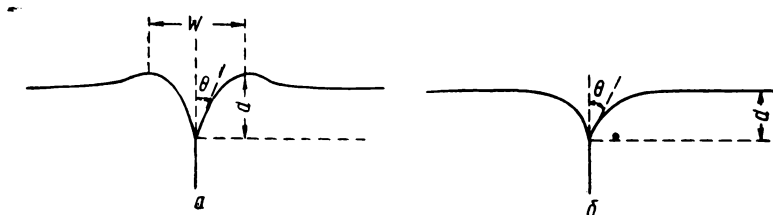


Рис. 1. Термические канавки, образующиеся при пересечении границ зерен со свободной поверхностью:

a — перенос вещества осуществляется в результате поверхностной или объемной диффузии; *б* — перенос вещества обусловлен процессом испарение — конденсация

ли условия их образования. Двугранный угол на дне канавки 2θ (рис. 1) связан с удельной свободной поверхностной энергией γ_s и с удельной свободной энергией межзеренных границ γ_b следующим уравнением:

$$\gamma_b = 2\gamma_s \cos \theta. \quad (8)$$

Здесь предполагается, что производными γ_s и γ_b по направлению допустимо пренебречь. Измерив величину угла, можно подсчитать либо величину отношения γ_b/γ_s , либо просто γ_b , если свободная энергия поверхности известна из других независимых опытов, подобных опытам Удина [34] по определению скорости высокотемпературной ползучести нагруженных проволок. Ис-

тинный механизм переноса вещества оставался до последнего времени недостаточно ясным, хотя и предполагалось, что в случае образования бугорков, располагающихся параллельно канавке по обеим ее сторонам, вещество переносится, по-видимому, путем поверхностной или объемной диффузии, поскольку образование бугорков даже качественно нельзя приписать процессу испарение — конденсация. Из найденных Мюллинсом решений вышеприведенных дифференциальных уравнений можно вывести те соотношения между глубиной и шириной канавки, а также продолжительностью отжига, которые позволяют путем сравнения с экспериментальными данными установить механизм переноса вещества. Если w — расстояние между самыми высокими выступами профиля, а d — глубина канавки (рис. 1, а), то в случае переноса вещества только путем поверхностной диффузии получаем, что

$$w = 4,6 (Bt)^{\frac{1}{4}} \quad (9)$$

и

$$d = 0,973 \frac{\gamma_b (Bt)^{\frac{1}{4}}}{2\gamma_s} \quad (10)$$

В случае действия только механизма испарение — конденсация выступов на профиле не образуется, а глубина канавки выражается соотношением

$$d = 1,13 \frac{\gamma_b (AT)^{\frac{1}{2}}}{2\gamma_s} \quad (11)$$

Строгое решение в случае образования канавок только вследствие объемной диффузии еще не выведено, но легко видеть, что оно должно иметь следующий вид:

$$w = \eta (Ct)^{\frac{1}{3}}, \quad (12)$$

где η — постоянное число.

Фактически все три процесса протекают, разумеется, одновременно, но, как это показано ниже, испарение, по-видимому, играет незначительную роль при экспериментально определявшихся размерах канавок. Чтобы получить данные о поверхностной диффузии, результаты измерения скорости образования канавок анализировали посредством уравнения (9). Надо отметить, что приведенные выше уравнения остаются в силе только тогда, когда γ_s и D_s остаются постоянными в диапазоне ориентации, присущей данному профилю поверхности, а также если межзеренная граница перпендикулярна свободной поверхности и в то же время является плоскостью зеркальной симметрии.

Сглаживание поверхности

При высокотемпературном отжиге металлического образца в инертной среде наблюдается тенденция к сглаживанию поверхности у отдельных зерен, приводящему к уменьшению общей площади поверхности, т. е. свободной поверхностной энергии. В этом явлении участвуют все три упоминавшиеся процесса переноса вещества, причем доля их участия в этом определяется размерами исходных неровностей. Рассмотрим частный случай поверхности, которая имеет вначале синусоидальную форму и повсюду опять-таки параллельна оси y (т. е. $z_0 = a \sin \omega x$). Легко показать [24], что в данном случае изменение формы поверхности во времени характеризуется выражением

$$z(x, t) = z_0 e^{(-B\omega + C\omega^3 + A\omega^2)t}. \quad (13)$$

Это означает, что амплитуда уменьшается со временем по экспоненциальному закону. Коэффициенты B , C и A уже были определены нами выше. Здесь опять предполагается, что они не зависят от ориентации. Из уравнения (13) следует, что в принципе длину волны ($\lambda = 2\pi/\omega$) профиля можно подобрать так, чтобы обеспечить преобладание любого нужного из трех механизмов переноса вещества. Процесс сглаживания почти синусоидальных поверхностей изучался экспериментально. При подобном исследовании можно, как правило, выбрать достаточно малые (удобные для изучения с помощью светового микроскопа) значения λ , при которых поверхностная диффузия является главным видом переноса вещества.

Надо отметить, что до сих пор мы исключали возможность изменения формы поверхности от перемещения дислокаций непосредственно под поверхностью. Херринг [21], проанализировав возможность пластического течения, создаваемого скольжением дислокаций под действием поверхностных напряжений, показал, что в общем случае роль подобного пластического течения не может быть существенной. Нет никаких экспериментальных данных, которые подтверждали бы возможность изменения формы поверхности, вызванного стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии при перемещении дислокаций. Предположения Херринга были в действительности подтверждены Гринафом [97], который наблюдал усадку тонкой серебряной проволоки при наличии большеугольных межзеренных границ, тогда как в случае монокристаллических проволок тех же размеров заметного изменения длины не отмечалось.

2. ДИФфуЗИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

Применение радиоактивных изотопов для изучения процесса объемной диффузии позволило получить много надежных экспериментальных данных. Но попытки воспользоваться этой же методикой для изучения скорости миграции атомов по поверхности до сих пор не дали положительных результатов.

Основная причина этой неудачи кроется, как уже отмечалось, в трудности разграничения влияния поверхностной диффузии на наблюдаемый перенос вещества от влияния других процессов. Если на поверхность монокристалла осадить из раствора или пара радиоактивные атомы, распределение которых можно замерить, то совершенно очевидно, что перераспределение этих атомов в результате отжига может совершаться различными путями. Протекающая поверхностная диффузия должна приводить к выравниванию концентрации радиоактивных атомов по всей поверхности, но наряду с этим процессом существует еще возможность потери части атомов от испарения или их миграции в глубь кристалла.

Поправку на влияние объемной диффузии можно определить, воспользовавшись соответствующим уравнением, характеризующим диффузию по границам зерен, которое впервые было получено Фишером [35] и впоследствии уточнено Уипплом [36]. При решении этого уравнения необходимо, разумеется, задать толщину поверхностного слоя, но все же этим путем можно довольно точно оценить влияние объемной диффузии. Правда, такой подход отнюдь не исключает вероятности того, что выход на поверхность таких несовершенств кристаллической решетки, как дислокации или межзеренные границы, может заметно сказаться на распределении активных атомов на поверхности, но попытки подробно проанализировать этот случай еще не предпринимались.

Экспериментально можно оценить убыль радиоактивных атомов с поверхности путем измерения общего количества радиоактивного вещества до и после отжига. Однако исследования с применением такой методики будут, несомненно, сопряжены с практическими трудностями и, вероятно, потребуют использования активного материала в очень малых количествах.

Составить некоторое представление о влиянии дислокаций, пересекающих поверхность или границы зерна, на переход активного вещества в решетку вследствие боковой диффузии мож-

но следующим путем. Допустим, что ось x лежит на свободной поверхности (или межзеренной границе) и что концентрация активного вещества в точке $x = 0$ является постоянной величиной C_0 (рис. 2). Обозначим через n число дислокационных линий, пересекающих поверхность единичной площади, а через D_d — коэффициент диффузии вдоль дислокационных трубок. Тогда изменение количества активного вещества на элементарном участке между x и $x + dx$ за единицу времени будет равно разности между количеством вещества, поступившего на этот участок

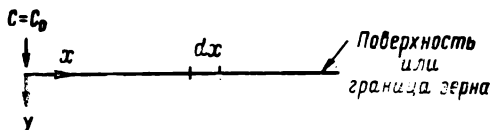


Рис. 2. Схематическое изображение поверхности при анализе влияния дислокаций на потерю активного вещества

при поверхностной диффузии, и количеством, продиффундировавшим в глубь решетки и вдоль дислокаций. Следовательно,

$$\frac{\partial C}{\partial t} dx = -D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx - D_v \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} dx - D_d \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} nb^2 dx, \quad (14)$$

где b — модуль вектора Бюргерса; $nb^2 dx$ — приблизительно равно площади поперечного сечения, занятого дислокациями.

Кроме того, уравнение (14) предполагает, что градиент концентрации вдоль дислокаций равен объемному градиенту концентрации и что все дислокации выходят на поверхность перпендикулярно к ней.

Уравнение (14) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - D' \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0}, \quad (15)$$

где $D' = D_v \left(1 + \frac{D_d}{D_v} nb^2 \right)$, т. е. является эффективным коэффициентом диффузии активного вещества с поверхности в глубь решетки и изменяет собой коэффициент D_v в уравнении Фишера — Уиппли. Величину D' можно вычислить по данным, полученным Тёрнбалом и Гоффманом [96] для самодиффузии серебра по малоугловым границам. При температуре 400°C отношение $\frac{D_d}{D_v} = 3 \cdot 10^7$, так что для хорошо отожженного образца при $n \approx 10^6 \text{ см}^{-2}$ D' приближенно равно $1,03 D_v$, если при-

нять, что $b^2 = 10^{-15} \text{ см}^{-2}$. Однако для весьма сильно наклепанного материала при $n \approx 10^{12} \text{ см}^{-2}$ $D' \approx 3 \cdot 10^4 D_v$.

По Фишеру, для случая, когда убыль активного вещества вследствие объемной диффузии играет существенную роль, между логарифмом концентрации на поверхности и x существует линейная зависимость. Обозначим через m наклон прямой линии $\ln C - x$, тогда коэффициент поверхностной диффузии после отжига заданной продолжительности выразится уравнением

$$D_s = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D_v}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{m^2} \quad (16)$$

где δ — толщина поверхностного слоя, которую можно считать величиной порядка межатомного промежутка. Чтобы учесть влияние дислокаций, D_v нужно заменить на D' , что может привести к значительному увеличению значений D_s , особенно при низких температурах. Например, для серебра при 500°С D_s возрастает приблизительно в 100 раз.

Вышеизложенные рассуждения приведены исключительно для того, чтобы показать, что дефекты при выходе на свободную поверхность способны играть важную роль при диффузионном переходе радиоактивного вещества с поверхности внутрь кристалла. Целесообразно провести более строгое решение данной задачи.

Допущение, что $\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0}$ одинакова как для дислокации, так и для окружающей ее кристаллической решетки представляет собой предельный случай, позволяющий оценить максимально возможный эффект процесса диффузии вдоль дислокаций.

3. ТЕОРИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПОВЕРХНОСТНОЙ ДИФФУЗИИ

Для конкретного металла и поверхности заданной ориентации температурную зависимость коэффициента диффузии можно выразить соотношением, подобным уравнению Аррениуса, в виде

$$D_s = D_0 e^{-\frac{Q_s}{kT}}, \quad (17)$$

где Q_s — энтальпия активации, а D_0 принято называть частотным множителем. Чтобы выяснить природу поверхностной диффузии, нам потребуется создать модель на основе детального анализа взаимодействия между поверхностными атомами, позволяющую правильно предсказывать значения D_0 и Q_s . Едва ли нужно упоминать о том, что законченной модели подобного явления в настоящее время не существует и что попытки оценить эти величины основывались только на самых простых представлениях о процессе поверхностной диффузии.

По аналогии с вакансионным механизмом объемной диффузии, согласно которому энтальпия активации рассматривается состоящей из двух слагаемых, а именно энтальпии зарождения вакансии и энтальпии ее миграции в решетке¹, можно записать, что

$$Q_s = Q_f + Q_m, \quad (18)$$

где Q_f — энтальпия зарождения способного диффундировать атома, а Q_m — энтальпия его последующей миграции. Эта аналогия, однако, не совсем точна, поскольку внутри кристалла все атомы эквивалентны. У всех таких атомов имеется одинаковое число соседних атомов, чего, как совершенно очевидно, не может быть на поверхности, если не считать нескольких редких случаев поверхностей (111) и (100) кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой. Для таких поверхностей Q_f — энтальпия зарождения адсорбированного атома, оставляющего вакансию на сингулярной плоскости, а Q_m — энтальпия миграции этого атома из одной равновесной позиции при адсорбции в другую.

¹ Сопряженной с работой преодоления потенциального барьера между диффундирующим атомом и вакансией. *Прим. ред.*

Отношение занятых адсорбированными атомами позиций к общему их числу определяется уравнением

$$\beta = e^{-\frac{\Delta G_f}{kT}}, \quad (19)$$

где ΔG_f — изменение свободной энергии при зарождении адсорбированного атома. Вероятность того, что рядом с позицией, занятой адсорбированным атомом, окажется незанятая, равна произведению $\alpha\beta$, где α — число соседних возможных позиций, равное 4 для плоскостей (110) и 3 для плоскостей (111). Обозначив через n скорость перескока адсорбированных атомов на соседние позиции, а через τ среднее время между перескоками, получим, что

$$\frac{1}{\tau} = \alpha\beta n. \quad (20)$$

Следовательно,

$$n = \nu e^{-\frac{\Delta G_m}{kT}}, \quad (21)$$

т. е.

$$\frac{1}{\tau} = \alpha \nu e^{-\frac{\Delta G_f + \Delta G_m}{kT}}. \quad (22)$$

По теории блуждания Эйнштейна (18), коэффициент поверхностной диффузии выражается соотношением

$$D_s = \frac{1}{4} \frac{a^2}{\tau}, \quad (23)$$

при выводе которого принимали, что средняя длина пробега¹ атомов при перескоках равна расстоянию между соседними позициями, которые могут занимать адсорбированные атомы.

Таким образом,

$$D_s = a^2 \nu e^{-\frac{\Delta G_f + \Delta G_m}{kT}} \quad (24)$$

или

$$D_s = a^2 \nu e^{-\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}} e^{-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}}. \quad (25^*)$$

Здесь члены ΔH_f и ΔH_m соответствуют энергиям активации Q_s и Q_m , а члены ΔS_f и ΔS_m выражают соответствующее изменение энтропий, помимо изменения идеальной энтропии смещения. Этот анализ, практически совпадающий с анализом, который

¹ Эта величина непосредственно связана с периодами решетки. *Прим. ред.*

* В случае поверхности (111) правая сторона уравнения (25) должна содержать еще множитель $3/4$.

был проведен Ле Клером [4] для вакансионного механизма объемной диффузии, действителен только для сингулярных плоскостей. На поверхностях же других ориентаций должны существовать ступеньки и, если не считать некоторой небольшой области ориентаций (например, по направлению $[0\bar{1}1]$ в решетке гранцентрированного куба), на таких поверхностях всегда существуют пороги или уступы. Таким образом, на них имеются явно неодинаковые атомные позиции, так что величины ΔG_f и ΔG_m нельзя считать однозначными. По Гьюстейну [37], уравнение (25) еще остается в силе для поверхности с нелинейными ступеньками, если ΔG_f относится к перемещению адсорбированного атома с уступа на ступеньке в позицию на сингулярном участке поверхности. По методу Харта и Паунда [38] можно вычислить ΔH_f для той или иной поверхности металла с гранцентрированной кубической решеткой, близкой по ориентации к (100), считая, что величина ΔH_f равна произведению разности между начальным и конечным числами ближайших соседних атомов на энергию одной связи (Φ_1), принимаемую равной $1/6$ теплоты сублимации. В результате получается, что $\Delta H_f = 2\Phi_1\Delta H_m$. Величину ΔH_m подсчитывали как разницу между значениями потенциальной энергии адсорбированного атома при его нахождении в равновесной позиции и в седлообразной потенциальной яме между позициями адсорбции. Подсчет с использованием функции потенциальной энергии Морзе дает, что $\Delta H_m \approx \Phi_1$, так что $Q_s \approx 3\Phi_1 = L_s/2$, где L_s — теплота сублимации.

В подготовленной для печати статье Шюмон и Чой (Shewmon P. G., Choi J. Y.) недавно подробнее проанализировали процесс поверхностной диффузии. По их мнению, в уравнении (23), которое определяет D_s , величина $1/\tau$ есть средняя частота перескоков всех атомов на поверхности. Следовательно, если на поверхности имеется p различных позиций, то величина $1/\tau$ определяется следующим уравнением:

$$1/\tau = m/t = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_p}{t_1 + t_2 + \dots + t_p} = \sum_{i=1}^p \frac{m_i}{t_i} t_i \left/ \sum_{i=1}^p t_i \right. \quad (26)$$

Здесь m — общее число перескоков за время t (принимается, что t достаточно велико для того, чтобы данный атом успел многократно побывать на позиции любого типа); m_1 — число перескоков с позиций первого типа; t_1 — общее время нахождения атома на позициях первого типа и т. д. При этом анализе опять были сделаны обычные упрощающие допущения, предполагающие, что свободная энергия атома однозначно определяется числом ближайших к нему соседних атомов и что частота колебаний одинакова во всех направлениях и не зависит от ха-

рактера занимаемой атомом позиции. С учетом всех допущений выражение для D_s принимает вид

$$D_s = \frac{1}{4} n' a^2 \nu e^{\Delta S'/k} e^{-\Delta H'/kT}, \quad (27)$$

где n' изменяется от 1 до 2 в зависимости от ориентации поверхности, а $\Delta S'$ и $\Delta H'$ соответствуют перемещению атома с уступа на ступеньке (где он имеет 6 ближайших соседних атомов) в седлообразную потенциальную яму, где у него имеется два ближайших соседних атома, т. е. $\Delta H' = 4\Phi_1$ (как отмечают Шюмон и Чой, на грани кристалла с решеткой гранецентрированного куба атом, находящийся в седлообразной потенциальной яме между двумя любыми позициями, всегда имеет два ближайших соседних атома). Таким образом, в их анализе $Q_s = 2/3 L_s$ (для всех ориентаций), а величина D_s не зависит от направления на данной поверхности и очень мало изменяется в зависимости от ориентации поверхности¹.

Многократно отмечалась полезная роль концепции, предполагающей, что между свободной энергией атома и числом его ближайших соседних атомов существует линейная зависимость. Так, при использовании подобного подхода для оценки величины свободной энергии поверхности Херринг [40] получил правильные по порядку величины данные, хотя соответствие экспериментальным результатам еще оставляло желать много лучшего.

Вполне вероятно, что при потере металлическим атомом одного или нескольких соседних атомов остаточные связи упрочняются (Юлиг [41], Ориани [42]). Но данных, подтверждающих эту точку зрения, мало.

В действительности одной из основных задач изучения поверхностной диффузии и является накопление данных о силах связи поверхностных атомов. Надо полагать, что для поверхности той или иной ориентации скорость диффузии должна быть неодинаковой в разных направлениях из-за анизотропии частоты колебаний.

Необходимо остановиться на двух других возможных механизмах поверхностной диффузии: прямом обмене местами и диффузии по вакансиям. Хотя и принято считать, что внутри кристалла с гранецентрированной кубической решеткой прямой обмен местами играет ничтожную роль, еще никто не доказал, что это распространяется и на поверхностную диффузию. Более того, при рассмотрении механизма миграции вакансий в самом наружном законченном достройкой поверхностном слое можно с тем же успехом воспользоваться рассуждениями, подобными

¹ См. также Choi J. Y., Shewmon P. G. «Effect of orientation on the surface selfdiffusion of copper». Trans. Met. Soc. AIME, 224 (3), 1962, 589. *Прим. ред.*

приводившимися выше для случая миграции адсорбированных атомов. При вакансионной диффузии величина Q_m представляет собой энтальпию активации миграции вакансий в поверхностном слое. Однако модель Шюмона и Чоя, учитывающая взаимодействие ближайших соседних атомов, дает в этом случае очень большую величину Q_m .

Рассматривая процессы испарения (Накке и Странский [43]) и рост кристаллов из паровой фазы (Бертон, Франк и Кабрера [30]), под поверхностной диффузией обычно понимают миграцию адсорбированных атомов между их позициями на сингулярной части поверхности. Таким образом, коэффициент поверхностной диффузии D_s' для этого случая связан с коэффициентом диффузии, определяемым из вышеприведенных уравнений (23—25), следующим соотношением: $D_s = D_s' \beta$, где β определяется выражением (19). Следовательно, возникает вопрос, какой из коэффициентов D_s или D_s' фактически определяют экспериментально в опытах по изучению поверхностной диффузии.

Нетрудно убедиться в том, что в любых опытах по изучению так называемого переноса вещества, когда наблюдается результирующее перемещение атомов с одной части поверхности кристалла на другую, измеряемый коэффициент диффузии всегда будет коэффициентом D_s . И в опытах по диффузии с использованием радиоактивных индикаторов по несингулярным поверхностям также измеряют коэффициент D_s , поскольку в этом случае опять-таки необходимо отрывать атомы с уступов. Но отнюдь не исключено, что скорость перераспределения радиоактивных атомов, осажденных на сингулярной поверхности, в действительности соответствует D_s' . Это происходит, конечно, в том случае, когда исходная концентрация радиоактивных атомов настолько мала, что вероятностью образования двумерных зародышей можно пренебречь. Более того, после достаточно длительной выдержки скорость перераспределения должна снизиться до уровня, соответствующего D_s , так как активные атомы застревают в вакантных позициях законченного достройкой поверхностного слоя.

По расчетам Маккензи (Mackenzie J. K., см. [30]), энтальпия активации ΔH_m или Q_m равняется для поверхности (100) приблизительно $\Phi_1/3$. Величину ΔH_m по отношению к изменению энтальпии ΔH_{ad} при переходе атома из некоторой позиции на сингулярной поверхности в паровую фазу можно узнать путем определения температурной зависимости средней длины пробега адсорбированного атома до десорбции λ_s , поскольку, если принять, согласно [43], что изменение энтропии при этом процессе равно нулю [43, 30], то

$$\lambda_s \approx a e^{\frac{\Delta H_{ad} - \Delta H}{2kT}}. \quad (28)$$

Приближенные данные о величине λ_s можно в принципе получить путем изучения процесса роста нитевидных кристаллов (усов) из пара с помощью электронного эмиссионного микроскопа (Гомер [44], Мелмед и Гомер [45], Паркер и Харди (Parker R. L., Hardy S. C., в печати). Эти опыты рассматриваются ниже, в разделе 6.

Из приводившихся выше простых рассуждений следует, что между энергией активации поверхностной диффузии и энергией решетки или теплотой сублимации L_s существует определенная взаимосвязь. Надежной корреляции между L_s и энергией активации объемной самодиффузии Q_v установить не удалось. По данным Шюмона и Чоя для металлов с гранецентрированной кубической решеткой, порядок величины Q_s получился приблизительно таким же, как и для Q_v , что находится в явном противоречии с прежними взглядами.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Предназначенные для количественного изучения процесса поверхностной диффузии методы можно разбить на две основные группы: с использованием радиоактивных индикаторов и основанную на изучении переноса вещества. Точность последней определяется измерением небольших изменений формы поверхности, вызванных результирующим переносом вещества по поверхности в направлении уменьшения общей поверхностной свободной энергии системы. При отсутствии заметных изменений поверхностной свободной энергии в зависимости от ориентации такой перенос вещества возможен только в том случае, когда у поверхности имеется градиент кривизны, так что эти методики неизбежно связаны с изучением поверхностной диффузии в некотором диапазоне разориентировки. Измеренный коэффициент диффузии относится не к той или иной конкретной ориентации, как это наблюдается при использовании радиоактивных индикаторов, а является некоторой средней величиной для различных охватываемых данной поверхностью ориентаций. В некоторых методиках этот диапазон разориентировки настолько велик, что данные о зависимости скорости поверхностной диффузии от кристаллографической ориентации получаются очень скудными. Однако в других методиках этот диапазон удается сократить до нескольких градусов, что делает их особенно подходящими для исследований подобного рода.

Метод радиоактивных индикаторов

Никерсон и Паркер [46] первыми воспользовались радиоактивными изотопами для изучения скорости миграции атомов на поверхности серебра. Их образцы представляли собой пучок из 30 поликристаллических проволок диам. 0,38 мм. Проволоку сначала отжигали при 400°С в вакууме под давлением около 10^{-6} мм рт. ст. с целью очистки поверхности перед нанесением активного изотопа. Изотоп осаждали из паровой фазы на одном конце проволоки, после чего следовал непродолжительный отжиг при 200°С для создания однородной пленки. Распределение радиоактивного изотопа вдоль проволок определяли до и после диффузионного отжига с помощью коллимированного свинцом счетчика Гейгера. Аппаратура была сконструирована таким образом, что всю термическую обработку и измерение

радиоактивности можно было проводить без нарушения вакуума. Никерсон и Паркер рассматривали диффузию вдоль проволоки как одномерный случай, для которого, как показал Баррер [18], решение второго закона Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (29)$$

когда потерей радиоактивных атомов в глубь кристалла можно пренебречь, имеет такой вид:

$$C = \frac{A}{\sqrt{\pi D_s t}} e^{-\frac{x^2}{4D_s t}} \quad (30)$$

где x — расстояние, измеренное вдоль проволоки; t — продолжительность отжига.

Экспериментальные данные оказались недостаточно точными, чтобы достоверно установить, изменяется ли логарифм активности поверхности пропорционально x или же x^2 . Авторы при обработке полученных ими данных приняли, что логарифм активности пропорционален x^2 , и определили таким образом значения D_s из уравнения (30). В интервале температур от 225 до 350° С полученные значения D_0 и Q_s были равны соответственно 0,16 см²/сек и 0,72 · 10⁻¹⁹ дж/атом (0,45 эв/атом). Сравнение этих величин с данными, которые были получены ранее для граничной и объемной диффузии серебра и которые выражаются соотношениями

$$D_b = 0,025e^{-Q_b/kT},$$

где $Q_b = 1,44 \cdot 10^{-19}$ дж/атом (0,9 эв/атом) (Гоффман и Тёрнбалл [47]) и

$$D_v = 0,89e^{-Q_v/kT},$$

где $Q_v = 3,2 \cdot 10^{-19}$ дж/атом (2 эв/атом) (Джонсон [48]), показало, что результаты Никерсона и Паркера подтверждают общее наблюдение о сравнительной величине коэффициентов диффузии и энергий активации для диффузии трех видов¹. Однако данные о поверхностной диффузии могут оказаться в данном случае неточными из-за вероятной потери радиоактивных атомов главным образом из-за диффузии по границам зерен. Кроме того, образец имел также геометрическую форму, которая допускала перенос заметного количества вещества через паровую фазу. По взглядам Шюмона и Чоя, эти результаты для серебра показывают, насколько кажущаяся энергия активации

¹ Имеются в виду неравенства $D_v < D_b < D_s$ и $Q_v > Q_b > Q_s$ (см. введение). *Прим. ред.*

Q_s превышает энергию активации диффузии Q' по таким выходящим на поверхность несовершенствам кристаллической решетки, как дислокации и межзеренные границы. Это толкование не является обязательно правильным, но, как надо предполагать, экспериментальное значение энергии активации должно быть меньше истинного (независимо от того, меньше оно или больше Q'), поскольку потеря вещества в глубь проволок усиливается с повышением температуры, что приводит к уменьшению кажущихся значений D_s по мере повышения температуры.

Вайнгард и Чалмерс [49] тоже изучали поверхностную диффузию серебра на монокристаллических и поликристаллических образцах в интервале 250—400° С. На образцы осаждали пленку Ag^{110} из паровой фазы. Распределение Ag^{110} по поверхности определяли после отжига в атмосфере азота автордиографическим методом, причем затемненные участки на пластинках анализировали с некоторыми допущениями относительно концентрации активного серебра, но авторы отмечают, что даже при этих допущениях полученные ими абсолютные значения D_s имеют правильный порядок величины. Полученные ими данные приведены вместе с результатами Никерсона и Паркера в табл. 1.

Таблица 1
Данные по измерению D_s для серебра и меди по методике радиоактивных индикаторов

Элемент	Ориентация	Температура, °С	D_s , см ² /сек
Серебро [46]	Поликристаллы	225	$0,56 \cdot 10^{-6}$
		250	$0,83 \cdot 10^{-5}$
		350	$0,41 \cdot 10^{-4}$
Серебро [2]	Монокристаллы	250	Диффузии не обнаружено
		325	$2 \cdot 10^{-9}$
		400	$3 \cdot 10^{-9}$
	Поликристаллы	250	$2 \cdot 10^{-9}$
		325	$5 \cdot 10^{-9}$
		400	$2 \cdot 10^{-9}$
Медь [51]	Плоскость (100), ось [110]	750	$6,6 \cdot 10^{-5}$
	Плоскость (100), ось [100]	750	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	Плоскость (111)	750	$2,6 \cdot 10^{-5}$
	Плоскость (110)	750	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Чалмерсу и Вайнгарду не удалось выявить закономерности изменения D_s в зависимости от температуры, хотя они и отмечают, что при той или иной заданной температуре коэффициент диффузии явно уменьшается с ростом длительности выдержки.

Они приписали это явление изменению формы поверхности (сглаживание поверхности отдельных зерен или образование межзеренных канавок), происходящему предположительно главным образом на ранних стадиях отжига. Однако уравнение (29), по которому подсчитывали коэффициенты диффузии, применимо только к поверхностям без градиента кривизны, когда результирующего переноса вещества происходить не должно.

О расхождении значений D_s для серебра при определении его с помощью радиоактивных индикаторов можно судить по данным, приведенным в табл. 1. Значения D_s при температуре

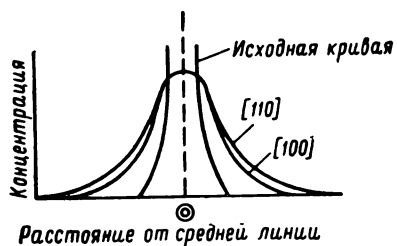


Рис. 3. Распределение активного вещества на плоскости (100) вдоль направлений [100] и [110] для монокристалла серебра после отжига при 400° С, 182 ч в атмосфере азота [50]

250° С отличаются друг от друга в 10^4 раз. Интересно отметить, что у Чалмерса и Вайнграда для монокристаллов и поликристаллических образцов серебра получились довольно близкие по величине значения D_s^* .

Отсюда можно сделать вывод, что наличие пересекающихся с поверхностью межзеренных границ незначительно влияет на поверхностную диффузию. Однако вывод на основе этих данных нельзя считать окончательным. Поэтому для выяснения роли межзеренных границ потребуются

новые опыты с монокристаллами и поликристаллическими образцами.

К результатам подобных ранних исследований надо относиться осторожно, пока не будут получены дополнительные экспериментальные данные о диффузии радиоактивных индикаторов, которые позволят провести более полный анализ в отношении скорости потери активного вещества с поверхности; в то же время нельзя забывать, что эти опыты явились первой попыткой получения количественных данных о поверхностной самодиффузии в металлах. Тем не менее метод радиоактивных индикаторов дал некоторые интересные и более надежные данные об изменении скорости диффузии в зависимости от ориентации поверхности или от направления на той или иной поверхности.

Как установил Вайнгард [50] при изучении изменения скорости диффузии для серебра в зависимости от направления на поверхности (110), эта скорость максимальна в направлении [110] и фактически превышает скорость в любом другом направлении для всех исследованных ориентаций. На рис. 3 показано распределение активного вещества [контуры концентрации]

* См. также Гегузин Я. Е., Ковалев Г. Н. ДАН СССР, 1963, 149 (6), 1290. Прим. ред.

на плоскости (110) вдоль направлений $[110]$ и $[100]$. Это как раз тот тип анизотропии, которого надо ожидать для этой поверхности, если предположить, что она состоит из выступов и впадин. Необходимо отметить, что полученные результаты нельзя объяснить взаимодействием атомов со своими ближайшими соседями и изотропностью частоты колебаний.

Подобное же исследование было проведено позднее Хакерманом и Симпсоном [51] на меди для трех основных плоскостей (100), (111) и (110) (результаты приведены в табл. 1). В их опытах эффективным точечным источником радиоактивных атомов служила тонкая медная проволока с активным изотопом Cu^{64} , острый конец которой приводился в соприкосновение с поверхностью монокристалла. В процессе термической обработки, проводившейся во всех опытах в атмосфере водорода при одной и той же температуре 750°C , медные проволоки спекались с образцами. И в этом случае абсолютные значения D_s были приближенными из-за рассматривавшихся выше возможных ошибок.

По Мюллинсу и Шюмону [52], они были, по крайней мере, в 10^2 раз меньше значений, получающихся при учете объемной диффузии. Интересна выявленная ими для плоскости (100) зависимость изменения экспериментального значения D_s от направления. Обнаруженная ими для плоскости куба в кристалле с объемноцентрированной кубической решеткой анизотропия противоречит всем теоретическим предположениям. Авторы попытались объяснить ее на основе учета взаимодействия атома с соседними атомами второго порядка близости. Однако вероятнее всего, что этот эффект объясняется отклонением ориентации исследовавшейся поверхности кристалла от точной ориентации плоскости (100). Истинная ее ориентация была близка к ориентации плоскости (510), как они сообщили нам об этом в личном письме. Поэтому тот факт, что величина D_s вдоль направления $[110]$ в 2,5 раза превышала D_s вдоль направления $[100]$, свидетельствует, по-видимому, лишь о том, что величина D_s зависит от направления по отношению к общему направлению ступенек на поверхности.

В настоящее время метод радиоактивных индикаторов является единственным удобным способом изучения анизотропии поверхностной диффузии в определенном направлении. Было бы очень ценно получить новые данные об изменении D_s на поверхностях в зависимости от определенного направления ступенек и их различной плотности.

Методика, основанная на изучении переноса вещества

Как удалось показать, неопределенность, возникающая при истолковании результатов опытов с радиоактивными индикаторами, обусловлена тем, что мы пока не умеем отдельно учи-

тывать влияние различных механизмов переноса вещества. Как уже отмечалось, эту трудность удалось в значительной мере преодолеть в опытах по измерению скорости изменения формы поверхности. Первые подобные опыты, предназначенные для определения скорости поверхностной диффузии, были проведены Кучинским [53], исследовавшим процессы спекания для меди и серебра. Процесс спекания довольно подробно рассмотрен в нескольких работах [54—56], а Херринг [21] изложил физические основы этого процесса.

Прочие рассматриваемые здесь методики изучения переноса вещества связаны с созданием электронных эмиссионных и оптических интерференционных микроскопов. Подробности разработки и использования электронных эмиссионных микроскопов для изучения поверхностных явлений можно найти в специальных статьях (см., например, [7, 8, 57—60]). Электронный эмиссионный микроскоп обладает исключительно высокой разрешающей способностью и позволяет получить много ценных данных о деталях атомной структуры поверхности металлов. При изучении крупных образцов с макроскопически плоской поверхностью для исследования небольших изменений ее рельефа может быть использован и интерференционный микроскоп. Разрешающая способность его по горизонтали, как и в обычном световом микроскопе, не превышает 1 мкм. Однако разрешающая способность по вертикали у двухлучевого интерференционного микроскопа равна примерно 300 Å, а у многолучевого интерференционного микроскопа ее можно сделать более чем на целый порядок больше [61, 62]. Однако многолучевой микроскоп менее удобен при исследованиях, не допускающих загрязнения поверхностей. Кроме того, двухлучевой микроскоп позволяет исследовать образцы с большим диапазоном изменения углов наклона поверхности.

Майкура [63] излагает историю развития интерференционного микроскопа и рассматривает некоторые возможные источники погрешности при толковании микроинтерферограмм. Более поздние работы по этому вопросу были опубликованы Толмоном и Вудом [64], Гейтсом [65] и Ингельстамом [66].

Спекание. Кучинский [53, 54] провел серию опытов по спеканию маленьких шариков серебра и меди с плоскими пластинками из этих же металлов. Свободную энергию системы, которую образует сферическая частица, имеющая точечный контакт с куском из того же материала, можно уменьшить увеличением площади контакта при возникновении межзеренной границы, в результате чего уменьшается площадь общей свободной поверхности. На рис. 4 показано, как между частицей и пластинкой образуется шейка. Из проведенного Кучинским анализа процесса переноса вещества следует, что диаметр шейки должен возрастать пропорционально длительности спекания t в степени

$1/2$, $1/3$, $1/5$ или $1/7$ ($t^{1/2}$, $t^{1/3}$, $t^{1/5}$ или $t^{1/7}$) в зависимости от того, какой из механизмов переноса вещества (вязкое течение, испарение — конденсация, объемная диффузия или поверхностная диффузия) играет преобладающую роль. Для большей части опытов получалось, что диаметр шейки был пропорционален $t^{1/5}$. Это свидетельствовало о том, что основным механизмом переноса вещества была объемная диффузия. Однако для очень маленьких шариков меди (диаметром менее 10 мкм), отжигавшихся в среде водорода при 400, 500 и 650° С, оказалось, что диаметр шейки изменяется пропорционально $t^{1/7}$. На основе этих данных были вычислены константы поверхностной диффузии. Конечную величину D_s можно было приближенно охарактеризовать значениями $D_0 = 10^7$ см²/сек и $Q_s = 3,8 \cdot 10^{-19}$ дж/атом

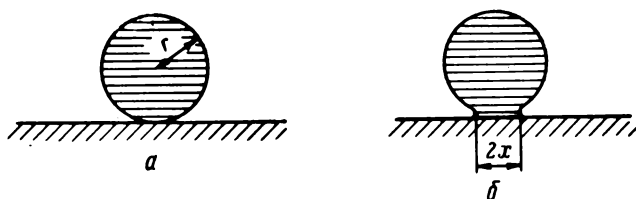


Рис. 4. Образование «шейки» между частицей и плоскостью:
а — исходное положение; б — после спекания

(2,4 эв/атом). Энергия активации поверхностной диффузии получилась в пределах погрешности опытов равной энергии активации объемной диффузии, определенной в опытах с частицами большего диаметра. Коэффициент объемной диффузии выражается соотношением

$$D_v = 70e^{-Q_v/kT},$$

где $Q_v = 3,8 \cdot 10^{-19}$ дж/атом (2,4 эв/атом). Эти цифры значительно отличаются от данных, полученных недавно для меди методом радиоактивных индикаторов [67]:

$$D_v = 0,49e^{-Q_v/kT},$$

где $Q_v = 3,2 \cdot 10^{-19}$ дж/атом (2,0 эв/атом). Такое расхождение вызывает сомнение в правильности измеренных значений коэффициента поверхностной диффузии. Однако причины его остаются невыясненными. Против предположения Кучинского о том, что при спекании маленьких частиц доминирующую роль играет поверхностная диффузия, возражал Кабрера [68], считавший, что диаметр шейки должен быть пропорционален $t^{1/5}$ как при объемной, так и при поверхностной диффузии. В другой работе Мичэн [69] и Кинджери с Бергом [70] показали, что диаметр

шейки соответственно для железа и льда изменяется пропорционально $t^{1/5}$. Они объяснили эту зависимость объемной диффузией. Но, как показал Кинджери [71], для очень маленьких частиц льда (диам. < 1 мкм) диаметр шейки между двумя частицами увеличивается примерно пропорционально $t^{1/7}$. Воспользовавшись анализом Кучинского для случая поверхностной диффузии, Кинджери установил, что $D_s = 10^{22} e^{-1.17/kT}$, где kT выражено в электронвольтах. Эти значения D_0 и Q_s , равно как и значения, полученные Кучинским для меди, представляются чрезмерно завышенными. Так, определенная Кинджери Q_s для льда в действительности даже превышает скрытую теплоту испарения.

Исследования с помощью электронного эмиссионного микроскопа. Изменение эмиссионной способности вольфрама и других металлов в присутствии чужеродных атомов в целях получения данных о процессах адсорбции и миграции этих примесей изучали Гуд и Мюллер [72], Гомер [73, 74], Бекер [75]. Были разработаны также методики измерения изменения геометрической формы катода, наблюдающегося при выдержке катодов при повышенных температурах.

Катоды или излучатели представляют собой иглообразные монокристаллы, острие которых округляли посредством электролитического полирования. Радиус кривизны изменялся в пределах от 0,1 до 1 мкм. Первые опыты такого рода с вольфрамом были проведены Мюллером [76]. При выдержке излучателя в интервале температур от 1200 до 1500° К результирующая миграция атомов приводит к уменьшению длины излучателя и увеличению радиуса кривизны его острия. Мюллер изучал эти изменения косвенным образом путем регистрации напряжения, необходимого для сохранения эмиссионного тока на постоянном уровне. Учитывая очень малую величину радиусов кривизны острия излучателей, он предположил, что существенную роль в изменении формы излучателя играет только поверхностная диффузия. Позднее Херринг [22] подверг критике это предположение Мюллера. Однако Болинг и Долан [58], наблюдавшие впоследствии изменение формы излучателя непосредственно в электронном эмиссионном микроскопе, подтвердили с помощью законов Херринга, что для остриев тех радиусов кривизны, которые были в опытах Мюллера, поверхностная диффузия является в действительности основным механизмом переноса вещества. Вычисленная энергия активации для поверхностной самодиффузии вольфрама равна $7,4 \cdot 10^{-19}$ дж/атом ($\sim 4,6$ эв/атом). С тех пор методику измерения изменения формы излучателей совершенствовали в целях более точного определения геометрии образца и исключения ошибок, обусловленных влиянием электрического поля на миграцию поверхностных ионов. Эти усовершенствования подробно описаны в работе Дайка с сотрудниками [57—60]. Использование пульсирующего

электрического поля позволило сделать длительность воздействия внешних электростатических сил на поверхностные ионы ничтожно малой по сравнению с общей продолжительностью отжига. Данные, полученные при изучении поверхностной миграции вольфрама, обобщены в табл. 2. Как видно из этих данных, между значениями энергии активации и частотного фактора, определенными Барбором с сотрудниками [59] и полученными в более ранних аналогичных работах И. Л. Сокольской [77], существует хорошее соответствие. Принято считать, что в условиях достигавшегося в этих исследованиях вакуума ($\sim 10^{-12}$ мм рт. ст.) поверхность вольфрама свободна от адсорбированных примесей. Зависимость между коэффициентом поверхностной диффузии и скоростью изменения формы излучателя устанавливалась посредством уравнений Херринга (1) и (2) с обычными упрощающими допущениями, что D_s и γ_s не зависят от кристаллографической ориентации.

Таблица 2

Данные по поверхностной диффузии вольфрама, полученные с помощью электронного эмиссионного микроскопа

Температурный интервал, °К	D_0 , см ² /сек	Q_s		Методика изучения	Источник
		10^{-19} дж	эв		
1200—1500	—	7,4	4,6	Затупление вольфрамовых иглол	[76]
1200—1600	—	5,1	3,2	То же	[77]
1800—2700	4	5,03	3,14	» »	[59]
1200—1600	—	3,8	2,36	Процесс «наращивания» при наложении электрического поля	[77]
1700—2100	—	4,0	2,44	То же	[60]

Надо отметить, что как в этих опытах, так и в работах по спеканию изучаемая поверхность охватывает весьма большой диапазон ориентаций. Действительно, совершенно очевидно, что в опытах с электронным эмиссионным микроскопом, когда вольфрамовый конец имеет практически полусферическую форму, на поверхности могут встречаться все возможные ориентации. Барбор с сотрудниками [59] считают, что измеренная энергия активации, равная $5,03 \cdot 10^{-19}$ дж/атом (3,14 эв/атом), соответствует той части поверхности, на которой миграция атомов более всего затруднена. Они предполагают, что скорость процесса для излучателей, ось которых всегда имела направление [110], определяется удалением атомов с ребра плоскости (110). Приняв по Странскому и Сурманну [78], что энергия

взаимодействия атомов с соседями второго порядка близости равна половине энергии взаимодействия атомов с ближайшими соседями, получим энергию активации $5,9 \cdot 10^{-19}$ дж/атом ($3,7$ эв/атом), что несколько превышает экспериментально полученную величину.

Влияние мощного постоянного электрического поля, действующего на конец излучателя, изучали И. Л. Сокольская [77], а также Беттлер и Шарбонье [60]. Они установили, что тенденцию излучателя к уменьшению площади поверхности путем сокращения его длины и увеличения радиуса можно подавить частично или полностью наложением достаточно сильного по-

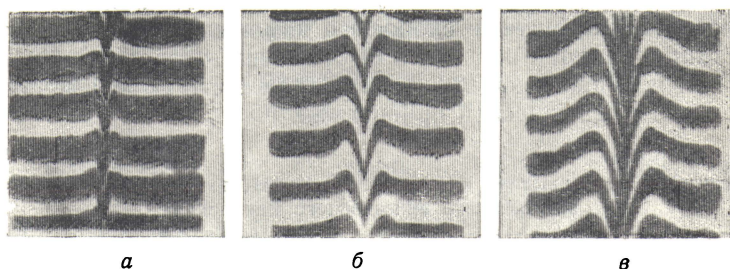


Рис. 5. Рост термических канавок по границам зерен при температуре 930°C [52]:

a — 1 ч; b — 16 ч; v — 81 ч

стоянного электрического поля. Однако никакого удлинения излучателей не наблюдается, что объясняется трудностью зарождения новых атомных слоев на остриях (110), хотя наблюдается процесс наращивания граней (фасеток) с малыми индексами, так что острие становится многогранным. Путем изучения температурной зависимости времени, необходимого для достижения заданной степени процесса «наращивания», определяли кажущуюся энергию активации поверхностной миграции. Данные, полученные Сокольской и Беттлером с Шарбонье, приведены в табл. 2. В этом случае получаются гораздо более низкие значения энергии активации поверхностной диффузии, чем по методике затупления острия без наложения электрического поля. Подобно Дрекслеру [79], Беттлер и Шарбонье объяснили это расхождение поляризацией поверхностных ионов, создаваемой электрическим полем, благодаря чему возникает дополнительная энергия связи. Был сделан соответствующий расчет с учетом действия электрического поля, давший применительно к процессу наращивания уточненное значение Q_s , равное $4,5 \cdot 10^{-19}$ дж/атом ($2,79$ эв/атом). Остающиеся расхождения имеют, по-видимому, какой-то физический смысл, однако значения энергии активации, получаемые при измерении скорости затупления излучателей, являются более надежными.

Измерение ширины канавок с помощью интерференционного микроскопа. Теория, разработанная Мюллинсом применительно к скорости образования канавок в местах пересечения межзеренных границ со свободной поверхностью, которая была рассмотрена в разд. 1, была экспериментально проверена Мюллинсом и Шюмоном [52]. Профили канавок, образующихся на бикристаллах меди при отжиге в среде водорода при 930 и 1035° С, измеряли интерференционным микроскопом и изучали изменение их ширины в зависимости от длительности отжига. Ряд таких интерферограмм воспроизводится на рис. 5, а на рис. 6 показано, как изменяется величина $\lg w$ в зависимости от $\lg t$, где w — расстояние между выступающими частями профиля с каждой стороны границы (ширина канавки).

Наклон приведенных на графике прямых равен приблизительно $1/4$, чего и следовало ожидать, исходя из уравнения (9) для переноса вещества путем поверхностной диффузии. Никаких существенных отклонений от этой закономерности не наблюдалось во всем интервале изменения ширины канавок вплоть до 26 мкм при 1035° С.

Для исследованных температур были подсчитаны значения коэффициента поверхностной диффузии. Более подробно процесс образования термических канавок в бикристаллах меди был изучен Гьюстейном [37] и Шюмоном с Чоем. В первом случае были исследованы бикристаллы с симметрично наклоненной к оси [100] границей; исходные поверхности отклонялись от плоскости (100) на 8—11°. Так как при образовании канавок создаются поверхности с ориентацией, колеблющейся в пределах 6° для каждого кристалла, считали, что поверхностная диффузия происходит в направлении [011] по поверхностям, лежащим в пределах отклонения на 17° от плоскости (100) в зоне вдоль направления [100]. При температурах выше 825° С наблюдалось отклонение от закономерности $t^{1/4}$, а наклон графиков зависимости $\lg w$ от $\lg t$ составлял приблизительно 0,3 (рис. 7). Это приписывали влиянию объемной диффузии при образовании канавок. Однако надо отметить, что при этом не наблюдалось последовательного возрастания наклона прямых, чего следовало бы ожидать при увеличении ширины канавок в том случае, если бы поверхностная диффузия играла преобладающую роль на начальной стадии образования канавок. Для оценки коэффициентов поверхностной диффузии были вычислены поправки на влияние объемной

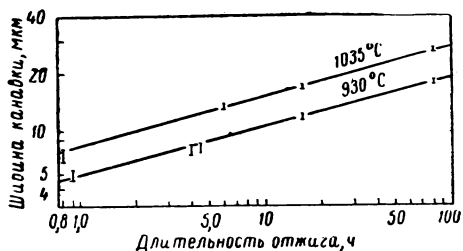


Рис. 6. Изменение ширины термических канавок по границам зерен меди в зависимости от длительности отжига (наклон прямых равен $1/4$) [52]

диффузии по методу, предложенному Мюллинсом и Шюмоном [52]. Таким путем были получены конечные значения $D_0 = 6,5 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{сек}$ и $Q_s = 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ дж/атом}$ ($1,7 \text{ эв/атом}$).

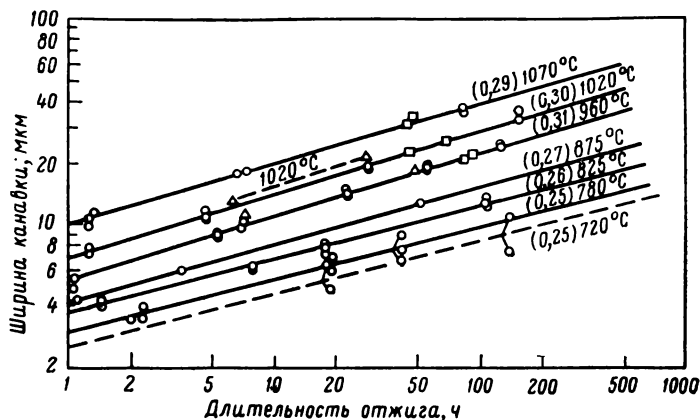


Рис. 7. Изменение ширины термических канавок меди в зависимости от длительности отжига ее в атмосфере водорода при различных температурах (в логарифмических координатах). Цифры рядом с температурами указывают наклон прямых [37]: \square — кварцевая трубчатая печь (точка росы -45°C); \circ — кварцевая трубчатая печь (точка росы -12°C); \triangle — трубка печи из глинозема (точка росы -45°C)

Опыты Шюмона и Чоя с бикристаллами меди имели своей целью изучение влияния ориентации кристалла на константы и энергию активации поверхностной диффузии. Охваченные

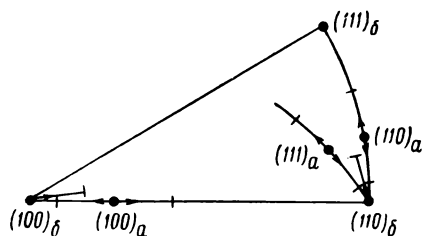


Рис. 8. Ориентация поверхностей меди в опытах Шюмона и Чоя (на графике указаны также направление диффузии и приблизительный диапазон ориентаций в каждом опыте)

ориентации указаны на рис. 8 вместе с направлением диффузии и диапазонами ориентаций, соответствовавших профилю канавки. Диапазон ориентаций поверхностей, образующихся при возникновении канавки, составлял приблизительно 12° . Наибольшая разница коэффициентов диффузии наблюдалась между поверхностями, располагавшимися вокруг плоскостей (111) и (100). Независимо от тем-

пературы в пределах исследованного интервала ($850\text{--}1070^\circ \text{C}$) величина D_s в первом случае была вдвое больше, чем во втором. Полученные результаты обобщены в табл. 3, а на рис. 9 представлены средние значения вместе с данными из других работ.

Таблица 3

Данные Шюмона и Чоя для меди

Температур- ный интервал, °С	Ориентация поверхности ¹	Q_s		$D_0 \cdot 10^{-4}$, $\text{см}^2/\text{сек}$
		кдж/моль	ккал/моль	
847—1069	(111) _a	205,8	49,0	2,7
	(111) _б	203,1	48,6	1,9
	(110)	204,5	48,7	1,5
	(100)	219,2	52,2	1,3
	Все ориентации	205,8	49,0	2,0

¹ Те же подстрочные индексы, что и на рис. 8.

У Шюмона и Чоя средние значения D_0 и Q_s для поверхностей меди равны соответственно $2 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{сек}$ и $3,4 \cdot 10^{-19} \text{ дж/атом}$ ($2,1 \text{ эв/атом}$). Эти цифры значительно отличаются от данных

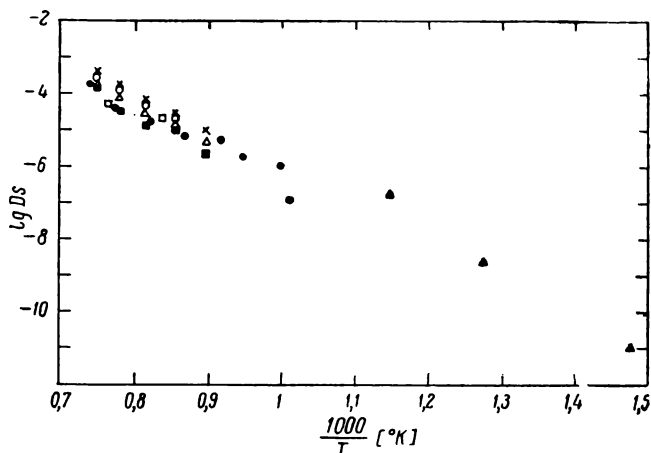


Рис. 9. Изменение D_s меди после отжига в атмосфере водорода в зависимости от температуры:

● — [37]; □ — [52]; ▲ — [53, 54]; × — (111)_a; ○ — (111)_б;
△ — (100)_{ab}; ■ — (100)_{ab}; ×, ○, △, ■ — по данным Шюмона и Чоя

Гьюстейна, хотя, как это видно из рис. 9, между отдельными коэффициентами диффузии наблюдается хорошее соответствие. Ясно, что большей точности определения D_0 и Q_s можно было бы достигнуть путем проведения опытов при более низких температурах. Но, как установил Гьюстейн, при температурах не выше 720°C поверхность меди в атмосфере водорода изъязвляется, по-видимому, из-за образования граней вследствие термического воздействия. Этот факт, видимо, свидетельствует о наличии на поверхности примесей, которые можно частично

или полностью устранить отжигом при более высоких температурах.

Сглаживание поверхности. Сглаживание царапин на поверхности отдельных кристаллитов в поликристаллических образцах никеля, золота, железа и платины изучали Блейкли и Майкура [80—83] с помощью интерференционного микроскопа. Методика определения коэффициентов поверхностной самодиффузии основана по существу на измерении уменьшения амплитуды синусоидальной волнистости поверхности во времени. В общем

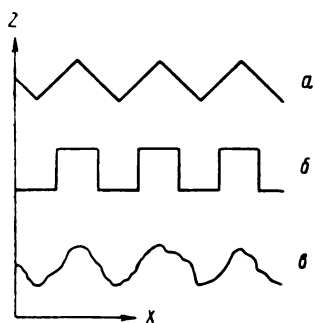


Рис. 10. Возможные профили поверхностей:

a, б — исходной; *в* — после отжига достаточной длительности (синусоидальная форма)

случае размер гребней можно выбрать таким образом, чтобы все другие механизмы переноса вещества, кроме поверхностной диффузии, играли ничтожную роль. Этот метод имеет по сравнению с другими способами измерения количества переносимого вещества то преимущество, что диапазон разориентировки на исследуемой поверхности можно сократить до 5° .

Рассмотрим поверхность, параллельную оси y , периодически изменяющийся профиль которой в плоскости $x - z$ имеет форму, показанную на рис. 10. Такой профиль поверхности можно создать либо химическим травлением, либо же путем нанесения ряда параллельных канавок. Его можно охарактеризовать рядом Фурье в виде

$$z = A_1 \sin \omega x + A_2 \sin 2\omega x + \dots + A_n \sin n\omega x + \quad (31)$$

Воспользовавшись уравнением (13) для каждого синусоидального члена в отдельности, можно показать, что после отжига продолжительностью t профиль будет представлен следующим выражением:

$$z = (A_1 \sin \omega x) e^{-B\omega^4 t} + \dots + (A_n \sin n\omega x) e^{-Bn^4\omega^4 t} + \quad (32)$$

В этом случае предполагается, что всеми другими механизмами мгновенного переноса вещества, кроме поверхностной диффузии, можно пренебречь. Из-за множителя n^4 в показателе степени все члены уравнения, кроме первого, очень быстро уменьшаются, так что поверхность вскоре приобретает почти чисто синусоидальную форму. Время, необходимое для фактического исчезновения высших гармоник, зависит, конечно, от исходных амплитуд, но по истечении $1/5$ характеристического времени ($\tau' = 1/B\omega^4$) основная гармоника уменьшается до 82% своей исходной величины, вторая до 4% и т. д. Для $B = 10^{-20}$ см⁴/сек и $\lambda = 10$ мкм (это типичные величины) $0,2\tau' \approx 3$ ч.

Влияние объемной диффузии и процесса испарение — конденсация на скорость сглаживания поверхности можно оценить, подсчитав значения $C\omega^2$ и $A\omega^2$ в уравнении (13) по известным данным для коэффициентов диффузии радиоактивных элементов и упругости паров и сравнив их с измеренной постоянной затухания. В некоторых случаях таким путем удастся показать, что данные механизмы переноса вещества играют ничтожную роль. Но когда объемная диффузия и процесс испарение — конденсация становятся сопоставимыми по влиянию с поверхностной диффузией, целесообразнее пользоваться более прямыми методами оценки их роли. Надо отметить и то, что чистый перенос вещества осуществим только путем диффузии по вакансиям или междоузлиям, так что использование коэффициентов диффузии, измеренных по методике радиоактивных индикаторов, может привести некоторую ошибку. Для установления основного механизма переноса вещества можно воспользоваться зависимостью постоянной затухания от длины волны λ синусоидального профиля. Наклон прямой, выражающей зависимость логарифма постоянной затухания от логарифма λ , должен равняться -4 , -3 или -2 соответственно тому, какой из трех механизмов — поверхностная диффузия, объемная диффузия или перенос через паровую фазу — играет основную роль.

Методика исследования в этих опытах была следующей. Из холоднокатаного листа нарезали квадратные образцы со стороной 1 см и толщиной $0,2\text{ мм}$. Образцы подвергали механической полировке или же оставляли поверхность такой, какой она была после прокатки. На поверхность образцов с помощью простой линовальной машины наносили на расстоянии от 5 до 20 мкм несколько серий из 4 — 5 параллельных равноотстоящих рисок. Затем образцы подвергали кратковременному высокотемпературному рекристаллизационному отжигу в вакууме ($10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$), чтобы профиль поверхности отдельных кристаллитов стал гладким или почти синусоидальным. Для придания исходной поверхности волнообразной формы с помощью линовальной машины нужны образцы сильно деформированного металла с величиной зерна меньше заданной длины волны. У монокристаллов или отожженных крупнозернистых поликристаллических образцов форма канавок может искажаться в результате анизотропного скольжения, так что рекристаллизация, как правило, протекает только по соседству с канавками, способствуя образованию множества мелких кристаллитов, часть которых должна быть очень устойчивой. Для таких образцов требующая волнистость поверхности, по-видимому, целесообразнее создавать химическим травлением.

В первоначальных опытах с никелем определяли скорость сглаживания царапин на поверхности отдельных кристаллитов. Такие царапины наносили лезвием бритвы и после кратковременного отжига получали профиль, форма которого показана

на рис. 11, б. Приняв, что между выступами профиль имеет синусоидальную форму, можно вывести приближенное уравнение для величины B (а следовательно, и для D_s), исходя из изменения глубины Δz в зависимости от длительности отжига Δt , в виде

$$B = \frac{\Delta z}{z} \frac{\lambda^4}{16\pi^4 \Delta t}, \quad (33)$$

где z — средняя глубина царапины. Основная погрешность этого приближенного уравнения состоит в том, что оно не учитывает увеличения «длины волны» λ с возрастанием продолжительности отжига. При подсчете использовали эффективную величину λ , определяемую из выражения

$$\lambda^4 = \frac{1}{2}(\lambda_1^4 + \lambda_2^4),$$

где λ_1 и λ_2 — длина волн до и

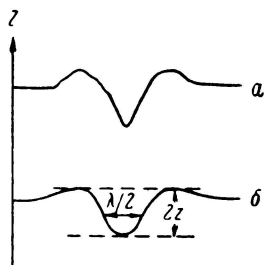


Рис. 11. Профиль поверхности никеля с царапиной, нанесенной лезвием бритвы:

a — до отжига; b — после отжига

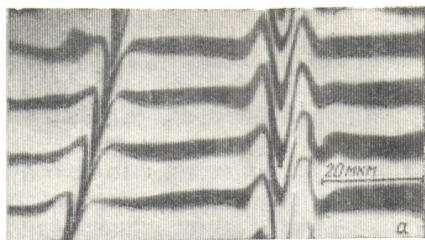


Рис. 12. Сглаживание приблизительно симметричных царапин и образование канавки по границам зерен:

a — после отжига при 1000°С , 2 ч; b — 900°С , 21,5 ч; $в$ — 900°С , 47 ч (D_s при 900°С равна $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, если его определять по сглаживанию царапин, и $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ при определении по скорости образования канавок)

после отжига. Кинг и Мюллинс [84] более строго решили задачу сглаживания отдельной царапины вследствие поверхностной диффузии и вывели зависимость между шириной и глубиной царапины, а также продолжительностью отжига, из которой можно определить D_s . Их решение проверяли только по результатам измерения профилей царапин из опубликованных работ (рис. 12). Проверка показала хорошее соответствие ме-

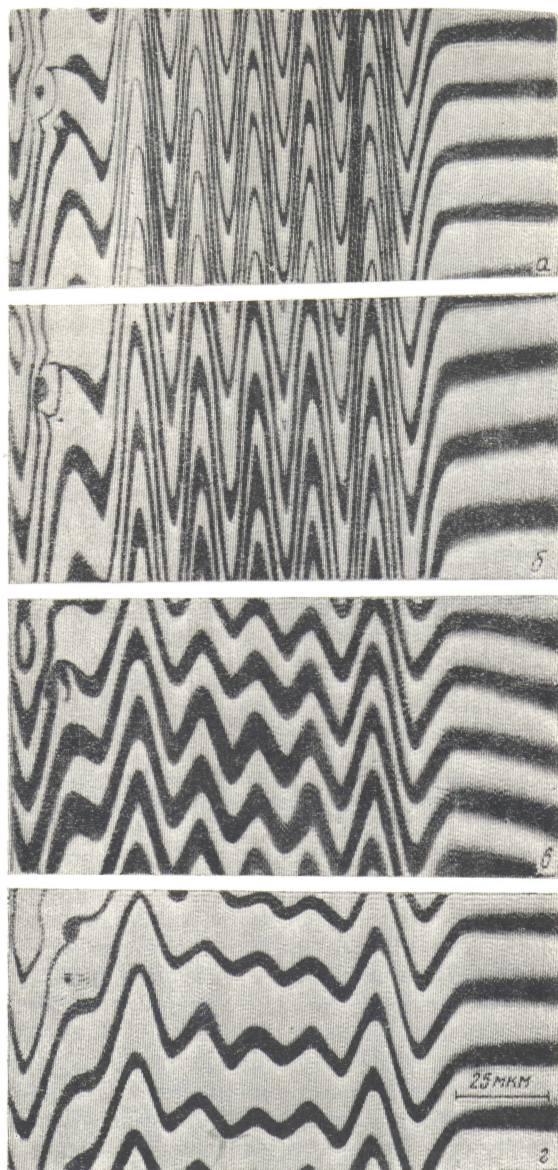


Рис. 13. Интерферограммы, иллюстрирующие сглаживание серии царапин на образце после выдержки при 1310°C :

а — 35 ч; б — 53 ч; в — 77 ч; г — 107 ч

жду экспериментальной и теоретической формами профиля. В этом частном случае значение B почти точно совпадает с величиной B , представленной уравнением (33). Возможно, что это является чистой случайностью, однако определение относительных значений D_s для различных ориентаций и температур из уравнения (33), по-видимому, все-таки имеет смысл.

В табл. 4 обобщены данные, полученные при изучении процесса сглаживания единичных и серийных царапин. На рис. 13 показано сглаживание серии параллельных царапин. Наиболее

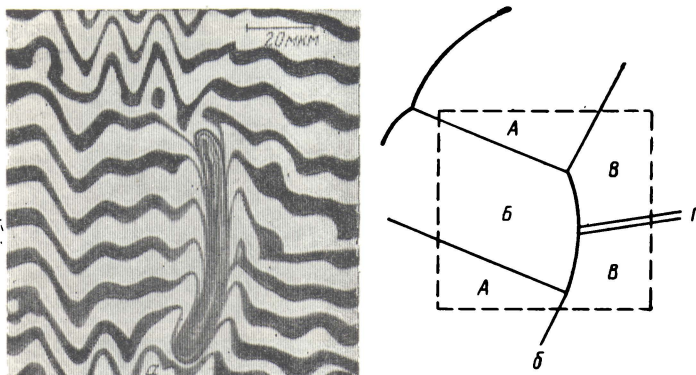


Рис. 14. Резкое изменение скорости сглаживания серийных царапин при изменении ориентации поверхности образца вследствие двойникования (а). Взаимное расположение зерна и двойниковых границ (б).

Зерно А: $D_s = 0,6 \cdot 10^{-7}$ см²/сек; зерно В: $D_s = 7 \cdot 10^{-7}$ см²/сек; граница В — В: $D_s = 6 \cdot 10^{-7}$ см²/сек (пунктирным прямоугольником показана охваченная площадь)

интересным выводом из этих работ является, по-видимому, значительная зависимость скорости сглаживания царапин от ориентации поверхности, что иллюстрируется рис. 14, на котором видно резкое изменение амплитуды синусоидального профиля на границе двойника, где ориентация поверхности резко изменяется (образец нагревали до 1000° С). Зависимость между ориентацией поверхности и коэффициентом диффузии для никеля при 1000° С представлена на рис. 15. Для трех таких металлов с решеткой гранецентрированного куба, как никель, γ-железо и платина, скорость диффузии в зависимости от ориентации изменялась подобным же образом, а именно была максимальной на поверхностях, имеющих ориентацию, близкую к (111), и минимальной на поверхностях с ориентацией, близкой к (100). Отношение минимального значения D_s к максимальному для никеля при 900° С (при определении по методу сглаживания единичных царапин) равно примерно 250. Это от-

ношение с повышением температуры уменьшается и становится равным при 1100°C примерно 12. При определении D_s по методу сглаживания серийных царапин это отношение равно соответственно 15 и 3,5. Разная величина отношения минимального значения D_s к максимальному при разных методиках определения D_s объясняется, по-видимому, тем, что в случае серийных царапин при всяком измерении охватывается больше различных ориентаций (разориентировка $\sim 15^\circ$), чем в случае единичных царапин (разориентировка $\sim 8^\circ$).

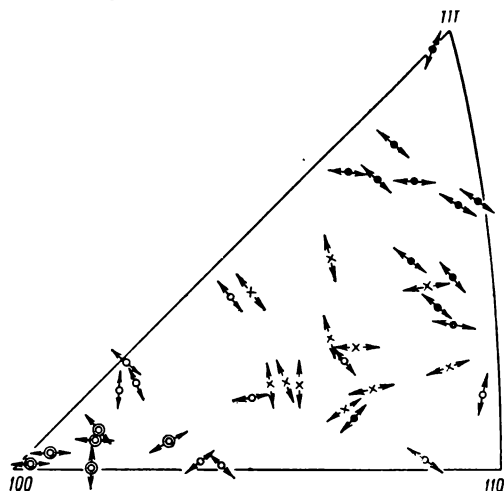


Рис. 15. Изменение скорости диффузии при 1000°C в зависимости от ориентации поверхности для никеля:

● — большая скорость диффузии; ○ — малая; × — промежуточная; ⊙ — очень, маленькая

Влияние ориентации на величину коэффициента диффузии в случае γ -железа оценивали только качественно, поскольку наблюдать за одними и теми же гранями кристалла после отжига не представлялось возможным из-за превращения γ -железа при охлаждении в α -модификацию. Однако из-за достаточно большой скорости охлаждения все канавки по границам зерен и двойников в γ -железе оставались отчетливо видимыми при комнатной температуре. Таким образом, ориентацию можно было определять по следам двойниковых границ, как это делал Мур [88]. Большие трудности создавало загрязнение всех образцов железа, особенно при температурах ниже 800°C , при которых на поверхностях некоторых кристаллов иногда были видны частицы окислов.

Хотя платина ведет себя во многом аналогично никелю, все же она отличается от него в отношении влияния температуры

на зависимость D_s от ориентации. Диапазон изменения измеренных значений коэффициентов диффузии (охватывающий почти целый порядок) оставался практически постоянным при всех температурах. Если изменение величины D_s для никеля в зависимости от ориентации частично приписывалось избирательной адсорбции примесей из остаточной атмосферы в печи на участках поверхности с ориентацией, близкой к (100), то для платины были получены данные, свидетельствовавшие о том, что примеси диффундировали изнутри образцов. Если адсорбция играет существенную роль при низких температурах, то скорость диффузии примесей через решетку к поверхности может быть ощу-

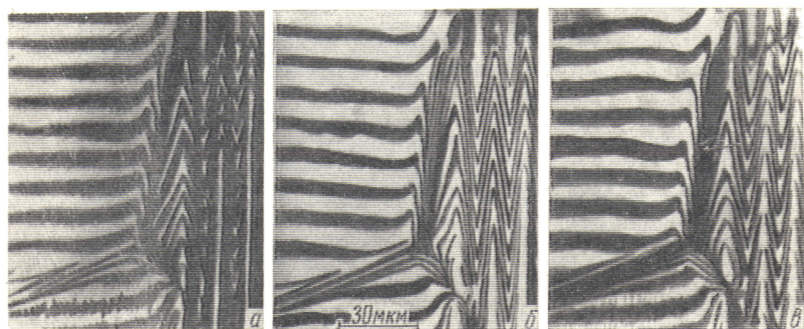


Рис. 16. Влияние температуры отжига на вид бороздок на поверхности платины:

а — отжиг при 1250° С (появляются бороздки); *б* — дальнейший отжиг при 950° С (бороздки сглаживаются); *в* — повторный нагрев до 1250° С (бороздки вновь появляются)

тима только при высоких температурах. Поэтому вполне возможно, что с повышением температуры концентрация примесей на поверхности возрастает.

В какой-то мере это предположение подтверждается видом царапин, воспроизведенных на рис. 16. Возникновение многогранности при нагреве обычно связывают с загрязнением поверхности, так что появление множества граней (фасеток) после высокотемпературного отжига, их исчезновение при последующей выдержке при более низких температурах и повторное появление при дальнейшем высокотемпературном отжиге подтверждают высказанную выше гипотезу. Кроме того, как оказалось, после достаточно длительного отжига при температуре 1300° С все бороздки исчезали полностью, что, вероятно, свидетельствовало об обеднении образца примесями.

Особенно интересны данные о скорости сглаживания синусоидального профиля на платине при высоких температурах. Если перенос вещества через паровую фазу при изученных темпера-

турах и длинах волн играет ничтожную роль, то соответствующие расчеты с использованием коэффициентов объемной диффузии, полученных для платины по методу радиоактивных индикаторов Кидсоном и Россом [86], показывают, что объемная диффузия может играть существенную роль в сглаживании поверхности. Для непосредственного выяснения роли объемной диффузии на поверхность образца наносили пять серий рисок на расстоянии от 7 до 26 мкм с таким расчетом, чтобы на поверхности довольно крупных кристаллитов, образовавшихся

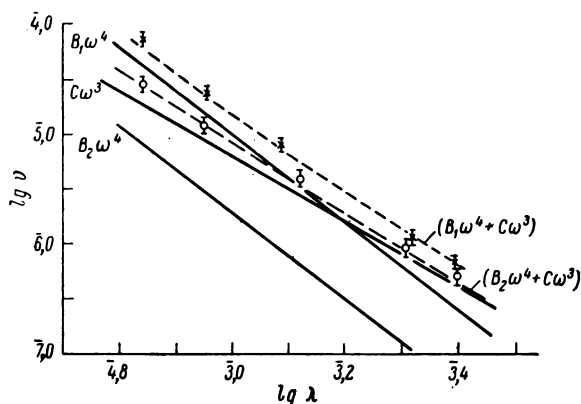


Рис. 17. Зависимость логарифма постоянной затухания v (сек $^{-1}$) от логарифма длины волны λ (см) при 1310° С.

Линия с наклоном -3 построена по опубликованным значениям D_v ; две линии с наклоном -4 построены по результатам измерения B для каждого кристалла при малых значениях λ . Две пунктирные линии характеризуют изменение суммы $(B\omega^4 + C\omega^3)$; B_1 (кристалл А) соответствует примерно средним значениям, а B_2 (кристалл В) имеет слишком маленькие значения при этой температуре

после рекристаллизации, укладывались все канавки. На рис. 17 показано, как в зависимости от длины волн изменяется постоянная затухания для двух кристаллитов: кристаллита А с поверхностью, ориентированной близко к (111), и кристаллита В с поверхностью, ориентированной близко к (100). У кристаллита А поверхностная диффузия играет доминирующую роль при небольших длинах волн (наклон прямой равен -4), а объемная диффузия начинает оказывать относительно существенное влияние лишь с увеличением λ . В случае же кристаллита В объемная диффузия остается основным процессом переноса вещества при всех исследованных длинах волн. Надо отметить, что при больших длинах волн, когда поверхностная диффузия играет относительно небольшую роль, значения постоянной затухания выравниваются, чего и надо ожидать, если исходить из изотропно-

сти объемной диффузии и независимости поверхностной энергии от ориентации. Совпадение экспериментальной кривой для кристаллита *B* с теоретической кривой, вычисленной по данным Кидсона и Росси, является обнадеживающим фактом, свидетельствующим о том, что коэффициенты диффузии, определенные с помощью радиоактивных индикаторов, фактически мало отличаются от коэффициентов, получающихся в случае чистого переноса вещества. Точность рассматриваемых исследований не столь высока, чтобы можно было утверждать, что объемная диффузия в решетке платины осуществляется только через вакансии, хотя и не получено никаких данных, опровергающих этот вывод.

Таблица 4

Параметры диффузии, полученные при изучении сглаживания поверхности

Металл	Методика	Ориентация поверхности	Температурный интервал, °C	Q_s		D_0 , см ² /сек
				10^{-19} дж	эв	
Ni	Сглаживание отдельных царапин	Близкая к (111)	800—1200	0,99	0,62	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	То же	Близкая к (100)	800—1200	2,03	1,7	2,1
	» »	Всех ориентаций	800—1200	1,2	0,78	$3 \cdot 10^{-3}$
Ni	Сглаживание серийных царапин	То же	900—1220	1,9	1,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$
Pt	То же	» »	890—1310	1,8	1,12	$4 \cdot 10^{-3}$
α -Fe	» »	» »	750—880	4,0	2,5	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Надо отметить, что в табл. 4 не были приведены данные по поверхностной диффузии для золота. В действительности скорости сглаживания серии параллельных царапин и образования канавок по межзеренным границам определяли и для золота [82], но в этой работе было очень мало сведений о величине коэффициентов поверхностной диффузии. Для системы золото — воздух наблюдаемые скорости сглаживания поверхности, как оказалось, можно подсчитать с достаточной степенью точности на основе процесса объемной диффузии по данным, полученным Мейкином, Рау и Ле Клером [95]. Большие трудности встретились при получении чистых поверхностей без видимых примесей, которые, по-видимому, мигрировали изнутри образца. Поэтому царапины приходилось наносить на большом расстоянии друг от друга, чтобы избежать искажения их профиля частицами примесей. Необходимы новые исследования на более чистых материалах и с использованием достаточно малых длин волн, чтобы удостовериться в том, что поверхностная диф-

фузия является основным механизмом переноса вещества. Надо, однако, отметить, что, по Мюллинсу [25], межзеренные канавки могут развиваться главным образом также и вследствие объемной диффузии, весьма напоминая при этом по своей форме канавки, образующиеся при поверхностной диффузии.

Только что рассмотренная методика является, по-видимому, разумным и точным способом изучения процесса переноса вещества в кристаллах путем поверхностной диффузии. Несомненно, что можно достигнуть большей точности эксперимента, чем в первоначальных опытах. Основным источником погрешности при окончательном определении величины коэффициентов поверхностной диффузии является неточность длин волны профиля. Более прецизионная линовальная машина позволит значительно уменьшить эту погрешность. Некоторую ошибку привносит и распространение решения для синусоидальной поверхности бесконечной протяженности, т. е. уравнения (13), на поверхность, охватывающую всего лишь 4—5 длин волн. Так как глубина наружных канавок уменьшается медленнее, чем у внутренних канавок серии, поверхность образца до окончательного сглаживания приобретает синусоидальную форму с длиной волны, равной в зависимости от числа канавок четырех- или пятикратному расстоянию между канавками. Однако влияние таких «высших гармоник» на измеренную скорость сглаживания поверхности незначительно, так как постоянная затухания пропорциональна длине волны в минус четвертой степени [уравнение (13)]. Диапазон ориентаций, охватываемых при каждом измерении, можно сократить путем уменьшения амплитуд или удлинения волн при условии, что поверхностная диффузия останется главенствующим механизмом переноса вещества. Применение этой методики для определения величины коэффициентов объемной диффузии может открыть новые интересные возможности. Представляется, что при подборе подходящих расстояний между канавками объемная диффузия будет играть доминирующую роль в случае золота при температуре плавления, а в случае платины при температурах выше 1300°C . Для теории объемной диффузии было бы весьма интересно сравнить коэффициенты диффузии, полученные способом радиоактивных индикаторов и путем непосредственного измерения переноса вещества.

5. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ

Во всех описанных выше экспериментальных методиках, связывающих изменение формы кристалла с диффузионным перемещением атомов, фактически определяемая величина B является произведением коэффициента поверхностной диффузии на удельную свободную поверхностную энергию γ_s . Затем оценку величины D_s производят по значениям γ_s , подсчитанным из результатов опытов по определению скорости ползучести нагруженных проволок при высоких температурах [34]. Поскольку для твердой платины непосредственного измерения γ_s до сих пор не проводили, было принято, что γ_s платины в температурном интервале от 1300 до 900°С изменяется от $21 \cdot 10^{-5}$ до $23 \cdot 10^{-5}$ *дж/см²* (2100 — 2300 *эрг/см²*). Эти величины были выведены путем сравнения с экспериментальными данными, полученными Гринафом и Хейвудом для никеля [87] и железа (по данным из частной переписки). В принципе свободную поверхностную энергию можно вычислить из экспериментально определяемых значений B , если есть надежные данные для коэффициентов поверхностной диффузии, полученные с помощью методики радиоактивных индикаторов. Барбор с соргудниками [59] измерили γ_s для своих вольфрамовых излучателей по методике, не требующей знания величины коэффициентов диффузии. Эта методика заключается в нахождении величины постоянного электрического поля, приложение которого к излучателю нейтрализует действие поверхностной свободной энергии и предотвращает затупление излучателя. Полученная по этой методике величина γ_s равна $29 \cdot 10^{-5}$ *дж/см²* (2900 *эрг/см²*). Блейкли и Майкура [81] также определили γ_s для платины, исходя из скорости сглаживания синусоидальной поверхности, длина волны которой была такова, что объемная диффузия являлась основным механизмом переноса вещества. Для определения γ_s необходимо знать только величину коэффициента объемной диффузии. Они получили для γ_s платины приблизительное значение $21 \cdot 10^{-5}$ *дж/см²* (2100 *эрг/см²*). Преимущество последней методики состоит в том, что она позволяет измерять γ_s для небольшого диапазона ориентаций, охватываемых профилем. Однако в действительности эта методика применима только в случаях, при которых колебания величины γ_s в зависимости от ориентации достаточно

малы и позволяют считать, что она сохраняет постоянное значение в пределах профиля.

Пригодность трактовки процесса переноса вещества в кристаллах путем поверхностной диффузии, по Мюллинсу, зависит в каждом конкретном случае от того, насколько оправданы предположения, что γ_s и D_s не зависят от ориентации. Имеется очень мало количественных данных об изменении γ_s в зависимости от ориентации. Наблюдавшееся для некоторых металлов образование множества граней при нагревании (превращение гладкой поверхности в совокупность бугорков и впадин) изучали на серебре Чалмерс, Кинг и Шаттлуорт [33], Мур [88], Рид и Майкура [89]. Принято считать, что это явление связано с тем, что некоторые сингулярные поверхности имеют более низкую удельную свободную энергию, хотя и высказывались предположения, что поверхность подобной структуры образуется из-за неодинаковой скорости испарения с участков поверхности различной ориентации [90]. Исходя из правильности гипотезы о пониженной свободной энергии сингулярных плоскостей были произведены замеры угла контакта между сингулярной и несингулярной поверхностями. Измерения показали, что для системы серебро — воздух величина γ_s изменяется в пределах около 15% от среднего значения для несингулярной поверхности. Эти опыты, однако, не дали никаких сведений о действительной форме графика изменения γ_s в зависимости от ориентации. Майкура [91] разработал методику исследования изменения свободной поверхностной энергии для систем, в которых величина или природа выступов на подобных графиках такова, что бороздчатости не возникает. Эта методика применима к металлам с гранецентрированной кубической решеткой, в которых образуются двойники отжига, и заключается в измерении с помощью интерференционного микроскопа равновесных углов, образующихся при пересечении парных границ двойника со свободной поверхностью. В общем случае энергия двойниковых границ довольно мала, так что члены, управляющие «поворотом» в общем уравнении Херринга (22) для равновесной конфигурации на стыке трех поверхностей раздела, оказывают значительное влияние на величину равновесных двугранных углов и могут даже вызвать образование «перевернутых канавок». Подобная пара двойниковых границ показана на рис. 18. С помощью приведенной методики Майкура построил диаграмму изменения γ_s для никеля при 1000°С в тех же условиях, при которых проводили описанные выше опыты по изучению диффузии. Эта диаграмма показана на рис. 19 с нормализацией γ_s к единице для плоскости (100). Робертсон и Шюмон (статья в печати) провели аналогичное исследование с медью, отожженной при 1030°С в атмосфере водорода. Из работ следует, что для никеля, отожженного в вакууме ($\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.), и меди, отожженной в водороде, самые резкие выступы на графике изме-

нения γ_s в зависимости от ориентации получаются для (111) и (100). В то время как поверхность (111) в меди обладает наименьшей энергией ($\gamma_{111}/\gamma_{max} = 0,974$), чего и следовало ожидать

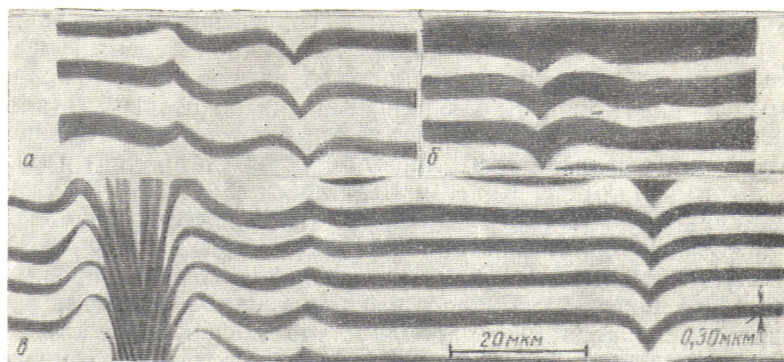
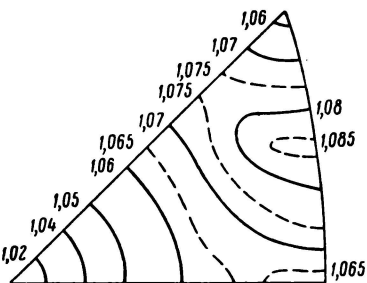


Рис. 18. Интерферограммы парных канавок:
а, б — канавки образовались на парных границах двойника; в — обычная канавка, образовавшаяся на границе зерна [90]

из простого соображения, что она является плоскостью самой плотной упаковки; данные Майкура показывают, что у никеля γ_s имеет наименьшее значение для ориентации (100). Последний вывод согласуется с гипотезой об избирательной адсорбции примесей на поверхностях с ориентацией, близкой к (100), которая уже привлекалась для объяснения подавления поверхностной диффузии в этой области. Однако никаких прямых доказательств, подтверждающих эту гипотезу, нет.

Рис. 19. Изменение поверхностно-го натяжения γ_s в зависимости от ориентации для никеля



Имеющиеся в настоящее время данные об изменении γ_s в зависимости от ориентации подтверждают, что для поверхно-

стей, у которых не наблюдается образования бороздчатой структуры, допущение о постоянстве γ_s , как правило, является оправданным. Это может оказаться не совсем правильным по отношению к поверхностям, весьма близким к сигнулярным плоскостям, так что коэффициенты диффузии для них могут быть определены не достаточно точно. Широкий диапазон значений D_s , полученных на разных поверхностях отожженных в вакууме кристаллов никеля и платины, нельзя, однако, приписывать только

изменениям свободной энергии поверхности. Это следует из анализа диапазона изменения величины D_s для никеля при 900°C , а также из того, что в областях ориентаций, подобных области A на рис. 15, в которых изменение γ_s должно быть из-за симметрии ничтожно мало, скорость поверхностного сглаживания все же мала.

Допущение постоянства D_s для диапазона кристаллических поверхностей, из которых наблюдается миграция атомов, является, возможно, и не совсем удачным, однако экспериментально измеренный коэффициент диффузии соответствует некоторой средней величине для всех входящих в исследованный диапазон поверхностей. В некоторых случаях образование канавок по границам зерен или сглаживание серийных царапин может быть и несимметричным [80, 83]. Перенос вещества посредством поверхностной диффузии в случае, когда D_s меняется с изменением ориентации, может быть представлена следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{\gamma_s \Omega^2 N}{kT} \left[D_s \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} + \frac{\partial D_s}{\partial \theta} \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \cdot \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \right], \quad (34)$$

где θ — угол между нормалью к фактической поверхности и к некоторой эталонной плоскости. Хотя точного решения уравнения (34) не было найдено, видно, что для начального синусоидального профиля это решение не выражается простой экспоненциальной зависимостью затухания амплитуды во времени.

6. ДИФФУЗИЯ ПО СИНГУЛЯРНЫМ ПЛОСКОСТЯМ

Описанные выше методы изучения переноса вещества, как правило, непосредственно неприменимы для измерения скорости поверхностной диффузии на точно ориентированных поверхностях, но способны дать качественное представление о величине D_s для сингулярных поверхностей. Например, образование крупных «площадок», точно соответствующих ориентациям с малыми

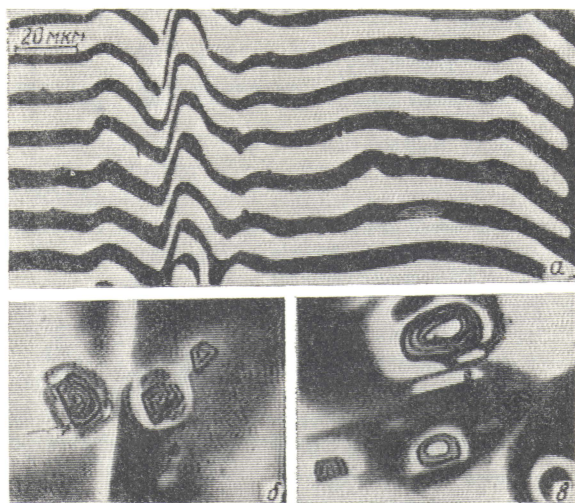


Рис. 20. Интерферограммы образующихся ограниченных площадок:

a — крупные плоские участки с ориентацией (111), образовавшиеся на царапине и на профиле канавки по границе зерна; *б* — серия площадок с ориентацией {410}, образовавшихся на небольших неровностях поверхности; *в* — площадки с ориентацией (110), образовавшиеся на небольших неровностях поверхности

индексами (100) и (111), наблюдалось на границах зерен и царапинах в том случае, когда в диапазоне охваченных поверхностью ориентаций встречались плоскости именно этих ориентаций (рис. 20). Устойчивость таких площадок объясняется как их низкой удельной свободной энергией, так и большой подвижностью мигрирующих через них атомов, так как в противном

случае происходило бы накопление материала, приводящее к исчезновению площадок. К аналогичным выводам пришел Гомер [8], изучавший образование граней на никеле и вольфраме с помощью электронного эмиссионного микроскопа (рис. 21).

Возможность определения D_s для сингулярной поверхности путем измерения чистого переноса вещества возникла после проведенного Мюллинсом анализа [92] роста линейной бороздки вследствие поверхностной диффузии. Мюллинс рассмотрел случай для изолированной бороздки на плоской в остальной части поверхности и вывел зависимость, связывающую ширину сингулярной плоскости (рис. 22) с длительностью отжига и соответствующими коэффициентами диффузии. Однако требуемые теорией условия трудно воспроизвести экспериментально. Это объясняется легкостью зарождения бороздок на поверхности, причем скорость роста конкретной бороздки в значительной степени зависит от нали-

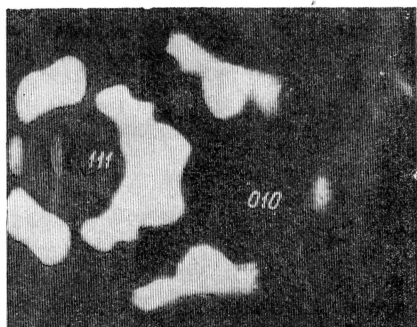


Рис. 21. Вид острия никелевого излучателя в электронном эмиссионном микроскопе после нагрева при наложении электрического поля [78]

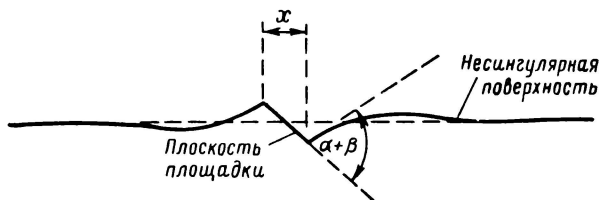


Рис. 22. Схема образования ограниченных площадок при росте линейной бороздки. Теория Кинга и Мюллинса [84] связывает ширину площадки x и длительность отжига с отношением коэффициентов поверхностной диффузии для плоской площадки и сложной поверхности; угол контакта $(\alpha + \beta)$ зависит от соотношения значений γ_s для этих двух поверхностей

чия соседних бороздок. Механизм зарождения бороздок на плоской поверхности кристалла изучен еще не полностью. Во всяком случае на любой реальной поверхности всегда существуют небольшие неровности и, видимо, впадинки в местах выхода дислокаций могут стать участками легкого зарождения бороздок.

Как отмечалось в разделе 4, энергия активации диффузии на сингулярной поверхности представляет собой сумму: энергии образования пары адсорбированный атом — вакансия Q_f и энер-

гии миграции атома по поверхности Q_m . Гомер [44] и Мелмед с Гомером [45] попытались экспериментально измерить величину Q_m с помощью электронного эмиссионного микроскопа за скоростью роста нитевидных кристаллов, которые, как правило, всегда ограничены сингулярными плоскостями. Их методика заключалась в измерении длины нитевидных кристаллов h_c в тот момент, когда их рост переставал подчиняться экспоненциальной зависимости [93]. Затем по этим данным из соотношения, выведенного Гомером [44], они определяли коэффициент поверхностной диффузии

$$D'_s = 5,44\gamma h_c^2, \quad (35)$$

где $\gamma = \frac{N}{g}$; N — число атомов, конденсирующихся на единичной площади поверхности нитевидных кристаллов за единицу времени (предполагается, что оно не зависит от концентрации адсорбированных атомов); g — геометрическая постоянная. Гомер считает, что уравнение (35) применимо в том случае, когда осевая скорость роста обуславливается не повторным испарением адсорбированных атомов, а скоростью, с которой атомы, конденсирующиеся у основания нитевидного кристалла, диффундируют к его растущему кончику. Он предполагает, что такие условия существуют при относительно сильном пересыщении пара, когда повторное испарение не играет существенной роли. Следует указать, что соотношение (35) не проверялось путем непосредственного решения уравнения, характеризующего зависимость диффузии от времени. Блейкли и Джексон [94] решили его лишь для равновесного состояния, при котором повторное испарение играет существенную роль. Ниже приведены значения Q_m , полученные из уравнения (35) для разных металлов: ртуть $0,08 \cdot 10^{-19}$ *дж/атом* ($0,048$ *эв/атом*) [44, 45], калий $0,03 \cdot 10^{-19}$ *дж/атом* ($0,022$ *эв/атом*) (по данным из находящейся в печати статьи Паркера и Харди); золото $16 \cdot 10^{-19}$ *дж/атом* (1 *эв/атом*) [44]. С точки зрения теории поверхностной диффузии было бы очень полезно проверить возможность вывода уравнения, подобного уравнению (35), более строгим путем.

7. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 5 обобщены результаты различных исследований поверхностной диффузии, заимствованные из работ различных авторов. Как видно из таблицы, приведенные значения энергии активации поверхностной диффузии и частотного фактора D_0 плохо согласуются. Разброс значений D_0 достигает девяти порядков. Из уравнения (22) или (24) можно записать, что

$$D_0 \approx a^2 \nu e^{\Delta S/k},$$

где ΔS — энтропия активации поверхностной диффузии.

Таблица 5

Константы поверхностной диффузии по данным различных исследований

Металл	Ориентация	$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	Q_s		$\Delta S, k$	$D_s^m, \text{см}^2/\text{сек}$	Q_s/L_s	Q_s/Q_s^*	Источник
			10^{-19} дж	эв					
Ag	Поликристаллы	0,16	0,7	0,45	5,07	$0,8 \cdot 10^{-2}$	0,15	0,23	[46]
Cu	Диапазон ориентаций	$1 \cdot 10^7$	3,8	2,4	23,0	$1 \cdot 10^{-2}$	0,7	1,2	[54]
Cu	Близкая к (110)	$6,5 \cdot 10^2$	2,7	1,7	13,37	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,49	0,9	[37]
Cu	Диапазон ориентаций	$2 \cdot 10^4$	3,4	2,13	16,8	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,61	1,05	*
Ni	Близкая к (100)	2,1	2,7	1,7	7,64	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,39	0,62	[80]
	» » (111)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,99	0,62	0,64	$8,7 \cdot 10^{-6}$	0,14	0,23	[80]
Pt	Все ориентации	$4 \cdot 10^{-9}$	1,8	1,12	1,4	$9,7 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,37	[81]
α -Fe	» »	$5,4 \cdot 10^{-5}$	4,0	2,5	20,4	$6 \cdot 10^{-2}$	0,6	1,0	[81]
W	» »	4,0	3,9	2,44	8,3	$1,7 \cdot 10^{-3}$	0,28	—	[59]
W	» »	—	3,8	2,36	—	—	0,27	—	[77]

* Неопубликованные данные Цисмона и Чоя.

Считая, что межатомный промежуток $a = 3 \cdot 10^{-8}$ см и $\nu = 10^{12}$ сек $^{-1}$, получим, что $D_0 \approx 10^{-3} e^{\Delta S/k}$. Значения ΔS , подсчитанные по этому приближенному уравнению из экспериментальных значений D_0 , также приведены в табл. 5. В большинстве случаев получающиеся значения энтропии кажутся чрезмерно

большими, намного превышающими обычные значения, которые приводятся в связи с процессом диффузии в твердых телах. Из табл. 5 видно, что большим значениям энтропии всегда сопутствуют большие значения Q_s . Не вызывает сомнения, что порядок этих величин зависит от загрязнения поверхности примесями, но неизвестно, приводит ли такое загрязнение к повышению или же к понижению этих характеристик. Данные для никеля, полученные как при определении поверхностной диффузии, так и измерений величины поверхностной энергии, показывают, что загрязнение поверхности явно сопровождается ростом значений ΔS и Q_s . С другой стороны, утверждают, что поверхность меди, использовавшейся для изучения скорости образования канавок на границах зерен, была совершенно свободна от адсорбированных атомов. Весьма вероятно, что данные для вольфрама были получены действительно для чистых поверхностей, но в этом случае величина ΔS близка к среднему значению для всего диапазона полученных величин.

Интересно отметить, что экстраполированные к температуре плавления значения коэффициентов диффузии D_s^m получились в случае никеля практически одинаковыми для поверхностей, близких по своей ориентации к поверхностям (100) и (111). То же самое справедливо и в отношении бикристаллов меди. В этом случае значения D_0 , полученные для двух серий образцов с различной ориентацией, отличались приблизительно в 30 раз. Эти результаты подтверждают высказанную гипотезу о том, что свойства несингулярных поверхностей того или иного кристалла все более выравниваются по мере приближения к температуре плавления. Надо отметить сходство значений D_s^m для двух переходных металлов — никеля и платины. Само по себе оно может и не иметь большого значения, но при наличии большого количества данных будет интересно проанализировать, существует ли для коэффициентов поверхностной диффузии такая же зависимость от температуры плавления, как и для объемной диффузии.

Существующие данные об изменении величины D_s в зависимости от ориентации поверхности, полученные в опытах по сглаживанию поверхности на никеле, платине и γ -железе, с одной стороны, и из наблюдений над образованием термических канавок на меди, с другой, по-видимому, плохо согласуются между собой. Но, как указывают Шюмон и Чой, диапазон изменения коэффициентов поверхностной диффузии никеля и меди в зависимости от ориентации при температурах, составляющих около 0,85 их температур плавления, остается приблизительно одинаковым (двукратным). Для никеля температуру изменяли в диапазоне $(0,67—0,85)T_{пл}$, а для меди этот интервал составил $(0,83—0,99)T_{пл}$. Было бы целесообразно продолжить эти исследования на обоих металлах в направлении расширения темпера-

турных интервалов с тем, чтобы накопить больше данных при одинаковых температурах.

Несмотря на разработку принципиально обоснованных методик для изучения поверхностной диффузии в кристаллах, накопленные к настоящему времени экспериментальные результаты пока что почти не поддаются анализу. По-видимому, для получения более согласованных результатов необходимо уделять больше внимания борьбе с загрязнением поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer and J. Estermann. Z. Phys., 1921, 7, 13.
2. D. Turnbull. In «Atom Movements», ASM, Seminar, 1950, p. 129.
3. A. D. Le Claire. In «Progress in Metal Physics», v. 1, 1949, p. 306.
4. A. D. Le Claire. In «Progress in Metal Physics», v. 4, 1953, p. 263.
5. J. B. Taylor and I. Langmuir. Phys. Rev., 1933, 44, 423.
6. R. C. Bosworth. Proc. Roy. Soc., 1936, 154A, 112.
7. E. W. Müller. In «Modern Research Techniques in Physical Metallurgy», ASM Seminar, 1952, p. 33.
8. R. Gomer. Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press, 1961.
9. L. H. Germer, E. J. Scheibner and C. D. Hartman. Phil. Mag., 1960, 5, 222.
10. L. H. Germer and C. D. Hartman. J. Appl. Phys., 1960, 31, 2085.
11. L. H. Germer, A. U. MacRae and C. D. Hartman. J. Appl. Phys., 1961, 32, 2432.
12. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George and R. M. Burger. J. Appl. Phys., 1958, 29, 1150.
13. T. H. George, H. E. Farnsworth and R. E. Schlier. J. Chem. Phys., 1959, 31, 89.
14. H. E. Farnsworth and H. H. Madden. J. Appl. Phys., 1961, 32, 1933.
15. H. E. Williams and H. H. Hayfield. «Institute of Metals Monograph and Report», Series, 1957, № 23, p. 131.
16. L. G. Carpenter and W. N. Mair. Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1924.
17. D. Clark, T. Dickinson and W. N. Mair. Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1937.
18. R. M. Barrer. Diffusion in and Through Solids, Cambridge University Press, 1941. (Есть русский перевод: Бэррер Р. Диффузия в твердых телах, пер. с англ. Физический энциклопедический словарь, М., т. 1, 1948, с. 624).
19. G. Ehrlich. In «Structure and Properties of Thin Films», ed. by C. A. Neugebauer a. oth., 1959, p. 423.
20. C. Herring. J. Appl. Phys., 1950, 21, 301.
21. C. Herring. In «Physics of Powder Metallurgy», ed. by Kingston, McGraw-Hill, 1951.
22. C. Herring. In «Structure and Properties of Solid Surfaces», ed. by Gomer and Smith, 1953.
23. W. W. Mullins. J. Appl. Phys., 1957, 28, 333.
24. W. W. Mullins. J. Appl. Phys., 1959, 30, 77.
25. W. W. Mullins. Trans. AIME, 1960, 218, 354.
26. F. C. Frank. In «Growth and Perfection of Crystals», ed. by Doremus a. oth., 1958, p. 304.
27. N. Cabrera. Disc. Faraday Soc., 1959, № 28.
28. J. L. Walter and C. G. Dunn. Acta Met., 1960, 8, 497.
29. J. M. Blakely and H. Mykura. Acta Met., 1961, 9, 595.
30. W. K. Burton, F. C. Frank and N. Cabrera. Phil. Trans. Roy. Soc., 1951, 243A, 299.
31. W. W. Mullins. Acta Met., 1960, 7, 746.

32. W. Rosenhain and D. Ewen. *J. Inst. Metals*, 8, 1912, 149.
33. E. Chalmers, R. King and R. Shuttleworth. *Proc. Roy. Soc.*, 18, 193A, 465.
34. H. Udin. In «Metal Interfaces», ASM, Seminar, 1952.
35. J. C. Fisher. *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 74.
36. R. Whipple. *Phil. Mag.*, 1954, 45, 1225.
37. N. A. Gjostein. *Trans. AIME*, 1961, 221, 1039.
38. J. P. Hirth and G. M. Pound. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 1216.
39. J. C. Slater. *Introduction to Chemical Physics*, McGraw-Hill, New York, 1939.
40. C. Herring. In «Metal Interfaces», ASM, Seminar, 1952.
41. H. H. Uhlig. In «Metal Interfaces», ASM, Seminar, 1952.
42. R. A. Oriani. *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 575.
43. O. Knacke and I. N. Stranski. *Progress in Metal Physics*, v. 6, 1956, p. 181.
44. R. Gomer. *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 457.
45. A. J. Melmed and R. Gomer. *J. Chem. Phys.*, 1961, 34, 1802.
46. R. A. Nickerson and E. R. Parker. *Trans. ASM*, 1950, 42, 376.
47. R. E. Hoffman and D. Turnbull. *J. Appl. Phys.*, 1951, 22, 634.
48. W. A. Johnson. *Trans. AIME*, 1941, 143, 107.
49. W. C. Winegard and B. Chalmers. *Can. J. Phys.*, 1952, 30, 422.
50. W. C. Winegard. *Acta Met.*, 1953, 1, 230.
51. N. Hackerman and N. H. Simpson. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, 52, 628.
52. W. W. Mullins and P. G. Shewmon. *Acta Met.*, 1959, 7, 163.
53. G. C. Kuczynski. *Trans. AIME*, 1949, 185, 169.
54. G. C. Kuczynski. *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 632.
55. W. D. Kingery. Ed. *Kinetics of High Temperature Processes*, MIT press, part IV, 1959.
56. P. Duwez. In «Atom Movements», ASM Seminar, 1950, p. 192.
57. J. K. Trolan, J. P. Barbour, E. E. Martin and W. P. Dyke. *Phys. Rev.*, 1955, 100, 1646.
58. J. Boling and W. W. Dolan. *J. Appl. Phys.*, 1958, 29, 556.
59. J. P. Barbour, F. M. Charbonner, W. W. Dolan, W. P. Dyke, E. E. Martin and J. K. Trolan. *Phys. Rev.*, 1960, 117, 1452.
60. P. C. Bettler and F. M. Charbonnier. *Phys. Rev.*, 1960, 119, 85.
61. S. Tolansky. *Multiple Beam Interferometry of Surfaces and Films*, Oxford Univ. Press., London, 1948.
62. S. Tolansky. *Surface Microtopography*, Interscience Publishers Inc., New York, 1960.
63. H. Mykura. *Proc. Phys. Soc.*, 1954, 67B, 281.
64. F. R. Tolmon and J. G. Wood. *J. Sci. Instr.*, 1956, 33, 236.
65. J. W. Gates. *J. Sci. Instr.*, 1956, 33, 507.
66. E. Ingelstam. In *Symposium on Interferometry*, HMSO, London, 1960.
67. A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder and C. Tomizuka. *Phys. Rev.*, 1954, 96, 1224.
68. N. Cabrera. *Trans. AIME*, 1950, 188, 667.
69. C. J. Meehan. *Phys. Rev. Letter*, 1960; 4, 284.
70. W. D. Kingery and M. Berg. *J. Appl. Phys.*, 1955, 26, 1205.
71. W. D. Kingery. *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, 833.
72. R. H. Good and E. W. Muller. *Handbuch der Physik*, 1956, 21, 176.
73. R. Gomer. *Advances in Catalysis*, 1955, 7, 93.
74. R. Gomer. *Disc. Faraday Soc.*, 1959, № 28.
75. J. A. Becker. *Advances in Catalysis*, 1955, 7, 135.
76. E. W. Muller. *Z. f. Phys.*, 1949, 126, 642.
77. I. L. Sokolskaja. *Soviet Phys.*, (Tech. Phys), 1956, 1, 1147.
78. I. N. Stranski and R. Suhrmann. *Ann. Physik*, 1947, 1, 153.
79. M. Drechsler. *Z. Elektrochem*, 1957, 61, 48.

80. J. M. Blakely and H. Mykura. *Acta Met.*, 1961, 9, 23.
81. J. M. Blakely and H. Mykura. *Acta Met.*, 1962, 10, 565.
82. J. M. Blakely. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57, 1164.
83. J. M. Blakely. Ph. D. Thesis, University of Glasgow.
84. R. T. King and W. W. Mullins. *Acta Met.*, 1962, 10, 601.
85. H. Mykura. *Bull. Inst. Met.*, 4, 1958, 102.
86. G. V. Kidson and R. Ross. *Radioisotopes in Scientific Research*, ed. by R. T. Extermann, v. 1, p. 185, Pergamon Pres, Oxford, 1958.
87. E. R. Hayward and A. P. Greenough. *J. Inst. Metals*, 1960, 88, 217.
88. A. J. W. Moore. *Acta Met.*, 1958, 6, 293.
89. G. E. Rhead and H. Mykura. *Acta Met.*, 1962, 10, 843.
90. E. D. Hondros and A. J. W. Moore. *Acta Met.*, 1960, 8, 751.
91. H. Mykura. *Acta Met.*, 1961, 9, 570.
92. W. W. Mullins. *Phil. Mag.*, 1961, 6, 1313.
93. G. W. Sears. *Acta Met.*, 1955, 3, 361.
94. J. M. Blakely and K. A. Jackson. *J. Chem. Phys.*, 1962, 37, 428.
95. S. Makin, R. Rowe and A. D. Le Claire. *Proc. Roy. Soc.*, 1957, 70, 545.
96. D. Turnbull and R. E. Hoffman. *Acta Met.*, 1954, 2, 419.
97. A. P. Greenough. *Phil. Mag.*, 1952, 43, 1075.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
11	18 и 19 св.	поверхности; $R_1, R_2 = \infty$;	поверхности (R_1 и $R_2 = \infty$);
15	Формула (13)	$-B\omega$	$-B\omega^4$
37	Табл. 3, головка, гр. 5	$D_0 \cdot 10^{-4}$	$D_0 \cdot 10^4$
54	3 св.	микроскопа за	микроскопа, наблюдая за

23 коп.